



L'effet supergranule d'urée (SGU) en sols de rizières : un problème de diffusion avec échange d'ions. Essai de modélisation

Rémi Gaudin

► To cite this version:

Rémi Gaudin. L'effet supergranule d'urée (SGU) en sols de rizières : un problème de diffusion avec échange d'ions. Essai de modélisation. Agronomie. INPL - INP de LORRAINE; ENSAIA, 1987. Français. <tel-01370986>

HAL Id: tel-01370986

<https://hal-auf.archives-ouvertes.fr/tel-01370986>

Submitted on 23 Sep 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**L'EFFET SUPERGRANULE D'URÉE (SGU)
EN SOLS DE RIZIÈRES**

**UN PROBLÈME DE DIFFUSION
AVEC ÉCHANGE D'IONS
ESSAI DE MODÉLISATION**

PAR
Rémi GAUDIN

DÉCEMBRE 1987

INPL
ENSAIA

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR INPL OPTION SCIENCES AGRONOMIQUES
PAR
RÉMI GAUDIN

L'EFFET SUPERGRANULE D'UREE (S G U)
EN SOLS DE RIZIERES :
UN PROBLEME DE DIFFUSION AVEC ECHANGE D'IONS
ESSAI DE MODELISATION

SOUTENUE LE 17 DECEMBRE 1987 DEVANT
LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.

R. CALVET, PROFESSEUR À L'INA-PG, RAPPORTEUR
A. GUCKERT, PROFESSEUR À L'ENSAIA, RAPPORTEUR
M. SCHIAVON, ENSAIA, DIRECTEUR DE THÈSE
P. FALLAVIER, INGÉNIEUR CHIMISTE I R A T



institut
national
polytechnique
de lorraine

Le Président,

AUTORISATION SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur le Professeur CALVET Raoul, INA/PG,
Monsieur le Professeur GUCKERT Armand, ENSAIA/INPL.

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine,
autorise :

Monsieur GAUDIN Rémi

à soutenir devant l'I.N.P.L. une thèse de Doctorat,
intitulée :

"L'effet supergranule d'urée (SGU) en sols de rizières : un problème
de diffusion avec échange d'ions. Essai de modélisation".


en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : "Sciences Agronomiques"

Fait à Vandœuvre, le 3 Décembre 1987

Le Président de l'I.N.P.L.,


M. SANTOIS



A mes parents

A ma femme et mes enfants

Voici ma réponse à celui qui disait : "Que faisait Dieu avant de faire le ciel et la terre ?" Ma réponse n'est pas cette réponse que certain fit, dit-on, pour éluder plaisamment la virulence de la question : "Pour ceux qui scruteraient ces profondeurs, disait-il, Dieu préparait des tortures infernales". Autre chose de voir, autre chose de rire.

Saint-Augustin
Les Confessions, 400 ap. J.C.

Our consciousness is not just a passive epiphenomenon carried along by the chemical events in our brains, but is an active agent forcing the molecular complexes to make choice between one quantum state and another. In other words, mind is already inherent in every electron, and the processes of human consciousness differ only in degree but not in kind from the processes of choice between quantum states which we call "chance" when they are made by electrons... It is true that we emerged in the universe by chance, but the idea of chance is itself only a cover for our ignorance. I do not feel like an alien in this universe. The more I examine the universe and study the details of its architecture, the more evidence I find that the universe in some sense must have known that we were coming.

Freeman Dyson
Disturbing the Universe, 1979

- AVANT-PROPOS - ---

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Radioisotopes de l'Université de Madagascar à Tananarive. Je remercie ici vivement son Directeur, Le Professeur MANAMBELONA qui nous a toujours accordé sa confiance et une grande autonomie. J'ai appris auprès de J. DUPUY, Chef du Service de Radioagronomie que la rigueur est l'outil de la recherche. Je lui en sais gré ainsi qu'aux chercheurs et techniciens, techniciennes du Laboratoire pour l'ambiance de travail qu'ils ont préservée dans un contexte local difficile : O. JOURDAN, L. RABEHARISOA, E. RANDRIANAIVO, S. RANDRIANARISON, M. RANDRIANARISON, J. RASOARIVelo, etc.

Au titre des collaborations, je salue ici les qualités d'homme de terrain de G. D'ONOFRIO, Expert F.A.O. Responsable du Programme Engrais, qui a compris le premier l'intérêt des supergranules d'urée pour la riziculture malgache ; le travail informatique de O. RAKOTOSON, Chef du Département du même nom à l'Université de Madagascar ; l'ouverture scientifique de MM. RAUNET, Coordinateur du Projet Bas-Fond et, GUIs, Représentant du CIRAD à Madagascar ainsi que celle de la Direction du FOFIFA.

Au titre des aides, de nombreuses mesures de D.O. n'auraient pu être effectuées sans la bienveillance de M. GUYOMARC'H, Médecin Militaire à l'Hôpital Ravoahangy et celle de Mme RAMPANANA, Chef du Service de Physiologie Végétale du FOFIFA et la gentillesse de son assistante Bakoly. La Mission d'Aide et de Coopération a su prendre le relais en dotant le LRI d'un spectrophotomètre, d'un véhicule et d'autres matériels dans le cadre de la coopération par projet. Que l'initiateur de cette opération, M. LEGER, Conseiller pour la Recherche et le Développement Rural trouve ici avec la Mission et notre employeur commun, le Ministère de la Coopération, sujet de satisfaction. Enfin, un travail de recherche ne peut progresser sans documentation et appui technique spécialisé ; j'en remercie le Département de Biologie du CEA et plus particulièrement M. LAMY, documentaliste au Service de Radioagronomie du Centre d'Etudes Nucléaires de Cadarache.

Avant de présenter ce travail, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à tous les membres du Jury.

A Monsieur M. SCHIAVON qui est toujours resté proche malgré la distance et a su donner des inflexions fructueuses au projet original.

A Messieurs R. CALVET et A. GUCKERT qui me font l'honneur d'être rapporteurs et pour ce, ont consacré une partie de leur temps précieux à la lecture approfondie de ce travail. Que Monsieur CALVET sache que la clarté du texte final lui doit beaucoup.

A Monsieur P. FALLAVIER qui a accepté de faire partie de ce jury.

RESUME :

Placés en profondeur entre 4 touffes de riz irrigué, les supergranules d'urée (SGU) présentent dans beaucoup de situations une efficacité remarquable due à la quasi-élimination des pertes (écoulement superficiel, volatilisation ammoniacale, nitrification-dénitrification) mais aussi à un autre facteur associé à la dispersion minimale de l'azote dans le sol.

Dans le cas de rizières non filtrantes et à profils de porosité et densité uniformes, la dispersion de l'azote à partir du supergranule se ramène à de la diffusion avec échange d'ions. Le modèle développé à partir de trois hypothèses principales (source instantanée et ponctuelle, équilibre local de l'ammoniaque, pas de rétrogradation de l'ammonium dans les argiles) utilise plusieurs paramètres (densité et porosité du sol, coefficient global apparent de diffusion de l'azote, durée d'hydrolyse totale, isotherme d'adsorption dite modifiée) et un algorithme de calcul qui permettent de simuler l'évolution de la distribution de l'ammoniaque dans le sol ou sa solution. Elle est en bon accord avec les données expérimentales obtenues sur différents sols.

Enfin, deux ensembles d'observations :

- les courbes d'isoconcentration en ammoniaque obtenues par SAVANT et DE DATTA [1980] ;
 - une mesure conjointe de pH et de l'ammoniaque sur la solution obtenue par un préleveur situé au contact du SGU
- permettent d'attribuer essentiellement l'effet - SGU à une toxicité de l'ammoniac NH_3 au-dessus de 0,45 mM environ.

Ainsi, différents facteurs géométriques (placement dans la couche réduite du sol, forme supergranule), différentes propriétés du sol (échange) et de l'engrais (alcalinité engendrée par l'hydrolyse de l'urée) permettent-ils au riz grâce à la toxicité de l'ammoniac de prélever l'azote du SGU à la demande.

Mots Clés : riz irrigué, supergranule d'urée (SGU), azote, ammoniaque, toxicité NH_3 , bougie poreuse, diffusion, échange d'ions, modèle, calcul numérique, sidérite.

SUMMARY :

Deep-placed between four hills of wetland-rice, urea supergranules (USG) present in numerous situations a high efficiency due to the occurrence of negligible losses (runoff, NH_3 volatilization, nitrification-denitrification) and another mechanism associated with minimal dispersion of nitrogen in the soil.

For non-percolating paddy soils with uniform porosity and density, nitrogen dispersion from supergranule is only a diffusion-ion exchange phenomenon. Built upon three main assumptions (point source, local equilibrium of ammonia, no ammonium retrogradation in clays) the model uses a few parameters (soil density and porosity, mean apparent diffusion coefficient of nitrogen, time for full hydrolysis, modified adsorption isotherm) and a calculus algorithm which enable to simulate the evolution of ammonia distribution in the soil or its solution. It agrees with experimental data collected on different soils.

At last, two sets of observations :

- contour plots showing distribution patterns of ammonia, from SAVANT and DE DATTA [1980],
- pH and ammonia measurement on solution extracted with a sampler near the USG

show that USG - effect is mainly due to NH_3 toxicity upon 0,45 mM.

Therefore, geometrical factors (placement in the reduced layer of the soil, supergranule form), soil (exchange) and fertilizer (alkalinity from urea hydrolysis) properties associated with NH_3 toxicity for rice enable its feeding at request.

Key Words : wetland rice, urea supergranule (USG), nitrogen, ammonia, NH_3 toxicity, porous cup, diffusion, ion exchange, model, numerical calculus, siderite.

- S I G L E S -

ORGANISMES :

- C. E. A. : Commissariat à l'Energie Atomique
- C.I.R.A.D.: Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement
- F. A. O. : Food and Agricultural Organization
- FO.FI.FA. : Foibem-pirenena momba ny Fikarohana Ampiharina amin'ny Fampandrosoana ny Ambanivohitra
(Centre National de Recherche Appliquée au Développement Rural)
- I.R.R.I. : International Rice Research Institute
- L. R. I. : Laboratoire des Radioisotopes
- P. E. M. : Programme Engrais Malgache

TERMES TECHNIQUES

- B.U. : Briquette d'Urée
- C.E.C. : Capacité d'Echange des Cations
- C. R. U.: Coefficient Réel d'Utilisation
- D.O. : Densité optique
- M.B.U. : Mudball of Urea (boulettes d'urée)
- S.C.U. : Sulphur-Coated Urea (Urée enrobée de soufre)
- S.G.U. : Supergranule d'Urée
- U.B. : Urée en Bande

- S O M M A I R E -

	<u>Page</u>
INTRODUCTION	1
BIBLIOGRAPHIE	4
SUIVI DE L'AZOTE DE LA SOLUTION EN FONCTION DU MODE D'APPORT	28
DEVELOPPEMENT D'UN MODELE MATHEMATIQUE ET APPLICATION	49
ETUDE D'UN FACTEUR DETERMINANT DE LA DIFFUSION : L'ECHANGE D'IONS AMMONIUM ENTRE LA SOLUTION ET LA MATRICE SOLIDE	67
ETUDE DE LA TOXICITE AMMONIACALE	80
CONCLUSION	95
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	102
ANNEXES	119

- INTRODUCTION -

Le riz constitue l'aliment de base de plus de la moitié de la population de la planète. Sa place est prépondérante en Asie (Chine, Inde, Japon, Indonésie, etc.) et à Madagascar. Le riz irrigué ou inondé (selon la plus ou moins bonne maîtrise de l'eau) assure la très grande partie de cette production. Les rendements de ce riz dit "humide" sont très variables selon les techniques culturales employées. Si l'on met à part le cas de parcelles mal cultivées, le rendement d'un témoin (sans engrais ni fumier depuis plusieurs années) est stable entre 1,5 et 2 t.ha⁻¹. Avec des pratiques culturales très poussées (fertilisation intense, interventions phytosanitaires rapides, amélioration génétique, etc.), ce rendement peut atteindre 8 t et même 10 t.ha⁻¹.

Par comparaison, une céréale sèche comme le blé ou le riz dit "pluvial" donnera respectivement moins d'une tonne (témoin) et au mieux autour de 10 t ("club des cent quintaux" du Bassin Parisien). Ainsi, à un faible niveau de technicité, le riz humide est plus productif que le blé. A fort niveau de technicité, les rendements par cycle sont équivalents mais le riz humide n'exige pas la rotation. Dans les régions où les conditions climatiques le permettent, deux ou trois cycles par an sont possibles. YOSHIDA [1981] cite même le cas exceptionnel de 4 cycles à Los Banos (Philippines) assurant une récolte annuelle de 23,7 t.ha⁻¹.

Ce double avantage du riz humide (plus fort rendement en témoin absolu ou à faible niveau de fertilisation, absence de rotation) tient aux conditions saturées dans lesquelles il pousse. Celles-ci assurent la meilleure disponibilité des éléments minéraux et surtout entraînent la mise en place d'un cycle de l'azote caractéristique des sols submergés, cycle que le paysan peut "détourner" à son profit par des pratiques culturales et fertilisantes judicieuses.

Au vu de la bonne réponse du riz aux fertilisants, notamment l'azote s'il est enfoui, la tendance générale a été, avant la crise de l'énergie, d'augmenter ces intrants pour avoir un meilleur rendement. Le renchérissement du prix du pétrole (chocs pétroliers de 1973 et 1979 faisant passer le baril de 9 à 25 puis 44 dollars) a amené à repenser les pratiques de fertilisation et à développer des formulations d'engrais plus performantes. C'est ainsi que pour l'élément N sont apparus sur le marché différents

produits : "mud-balls of urea" (urée enrobée de boue), briquettes d'urée, SGU (supergranules d'urée), SCU (sulphur-coated urea"), etc. De la même façon qu'autrefois s'est généralisé le repiquage en ligne, il semble aujourd'hui que le placement profond (5 à 15 cm) de ces formes d'urée devienne la règle. L'une d'entre elles surtout donne dans beaucoup de situations au champ de bons résultats ; c'est la forme supergranule et l'on parle à ce sujet d'un effet spécifique, l'"effet supergranule d'urée".

Cet effet a deux composantes principales :

- comparativement à d'autres modes d'apport, notamment l'enfouissement uniforme de l'urée à 10 cm qui assure aussi un faible niveau de pertes, le placement de supergranule d'urée à la même profondeur entraîne une meilleure utilisation de l'azote de l'engrais par les parties aériennes du riz,
- il y a stimulation de la prise d'azote du sol.

Le présent travail insiste particulièrement sur le premier volet. Dans un premier temps, le suivi du contenu en azote de la solution du sol en fonction du mode d'apport permettra de préciser la problématique des SGU. L'autre géométrie retenue est l'apport en bande de l'urée, plus facilement réalisable que le placement profond uniforme. Deux informations importantes en seront tirées :

- la principale forme minérale rencontrée après l'hydrolyse rapide de l'urée est l'ammonium ;
- au voisinage du point d'apport du SGU, l'absorption racinaire de l'ammonium présente un décalage dans le temps par rapport à l'autre traitement.

De ces observations et d'autres indications complémentaires, il ressortira que l'efficacité des SGU est liée à une dispersion minimale de l'ammonium à partir de la source. En vue de préciser cette relation, nous nous attacherons à décrire la diffusion de l'azote à partir de l'engrais, sans tenir compte de l'absorption racinaire effectuée par le riz. Dans cette modélisation, la formulation de certaines hypothèses permettra de résoudre exactement ou approximativement l'équation de diffusion qui a pour variable la concentration en azote ammoniacal de la solution du sol. La comparaison avec les résultats expérimentaux permettra de discuter de la plausibilité du modèle et donc d'approfondir la signification des hypothèses de départ en tant que causes éventuelles de l'effet-SGU.

Ce modèle mathématique sera construit en deux temps :

- schématisation de la source (à savoir le SGU)

En considérant que la diffusion se passe seulement en solution et en admettant la symétrie sphérique du système (porosité non modifiée par l'apport du SGU), l'équation de diffusion présente alors des solutions analytiques. Moyennant le choix d'une constante de diffusion, ces résultats seront ajustés aux courbes d'isoconcentration en ammonium obtenues par SAVANT et al [1983]. Nous mettrons ainsi en évidence une distorsion que l'on peut faire disparaître si l'on travaille dans des conditions de complexe adsorbant saturé par un cation autre que NH_4^+ .

- modélisation du rôle de l'échange d'ions ammonium entre le complexe organo-minéral et la solution. Connaissant l'isotherme d'adsorption de l'ammonium pour un sol donné, nous comparerons les résultats donnés par une résolution numérique de l'équation de diffusion à la distribution des valeurs expérimentales de concentration obtenues avec de micro-préleveurs sur le même sol.

Ce modèle nous conduira à préciser la conjonction de facteurs responsables de la bonne efficacité des SGU. Même s'il n'intègre pas le rôle du riz qui est primordial, il nous montre que celui-ci sert en quelque sorte de révélateur dans la mesure où il utilise au mieux, et nous verrons de quelle façon à la fin, cette conjonction de facteurs.

C H A P I T R E I

BIBLIOGRAPHIE

- I. Les sols de rizières
- II. Le cycle de l'azote
- III. L'effet Supergranule d'Urée
 - 1. Origine et mode d'emploi des supergranules
 - 2. Courbe de réponse et calcul économique
 - 3. Coefficient réel d'utilisation et bilan de l'azote de l'engrais
- IV. Conclusion

C H A P I T R E I

- BIBLIOGRAPHIE -

I. LES SOLS DE RIZIERES

La riziculture inondée fait appel à une succession de pratiques culturales :

- un labour à sec (à la charrue ou à l'angady) sur une profondeur de 15 à 20 cm ; ce labour intervient le plus souvent sur les chaumes de la culture précédente eux-mêmes recouverts par des herbes paturées par les zébus. Le labour consiste en un retournement complet qui amène le gazon superficiel à 20 cm de profondeur ;
- un émottage superficiel ;
- une mise en boue par piétinage du sol par les zébus au moment des premières pluies ;
- un planage régulier des parcelles. Celles-ci sont comme autant de cases d'un paysage en damier qui occupe les plaines et remonte les bas-fonds par gradins successifs.

L'ensemble de ces opérations doit atteindre plusieurs objectifs connus des paysans :

- l'enfouissement complet des herbes ;
- un sol très "mou" en surface pour assurer la moindre pénibilité du repiquage (à la main) et une reprise rapide des plants. Le repiquage se fait en lignes espacées de 20 cm environ par touffes de 3 à 4 plants elles-mêmes distantes de 20 cm ;
- un sol plat pour que l'eau couvre également et entièrement le sol après la reprise des plants. Juste après le repiquage, les paysans vident parfois les rizières (entendre la lame d'eau superficielle) afin d'assurer une bonne alimentation en oxygène du plant. Ensuite, la permanence d'une lame d'eau est recherchée pour
 - . empêcher la pousse des mauvaises herbes,
 - . assurer un volant thermique au riz.

Ainsi, à partir de la mise en boue jusqu'à un mois de la récolte, le sol d'une rizière est saturé d'eau. Du fait de la faible diffusion de l'oxygène dans la couche superficielle, ceci entraîne le développement d'un profil caractéristique qui consiste en deux couches superposées [PONNAMPERUNA, 1955] :

- une couche supérieure (quelques mm) oxydée,
- une couche profonde réduite.

En sciences du sol, ces termes sont employés par référence au fer et au manganèse dont on peut rappeler pour mémoire les diagrammes E_h -pH.

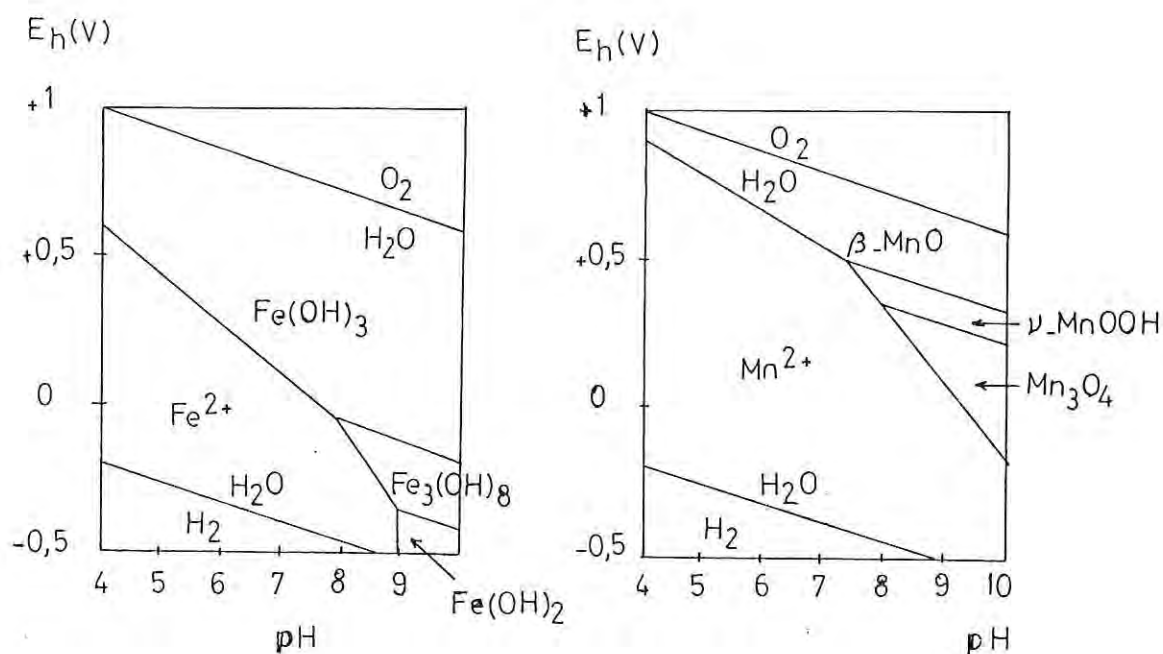
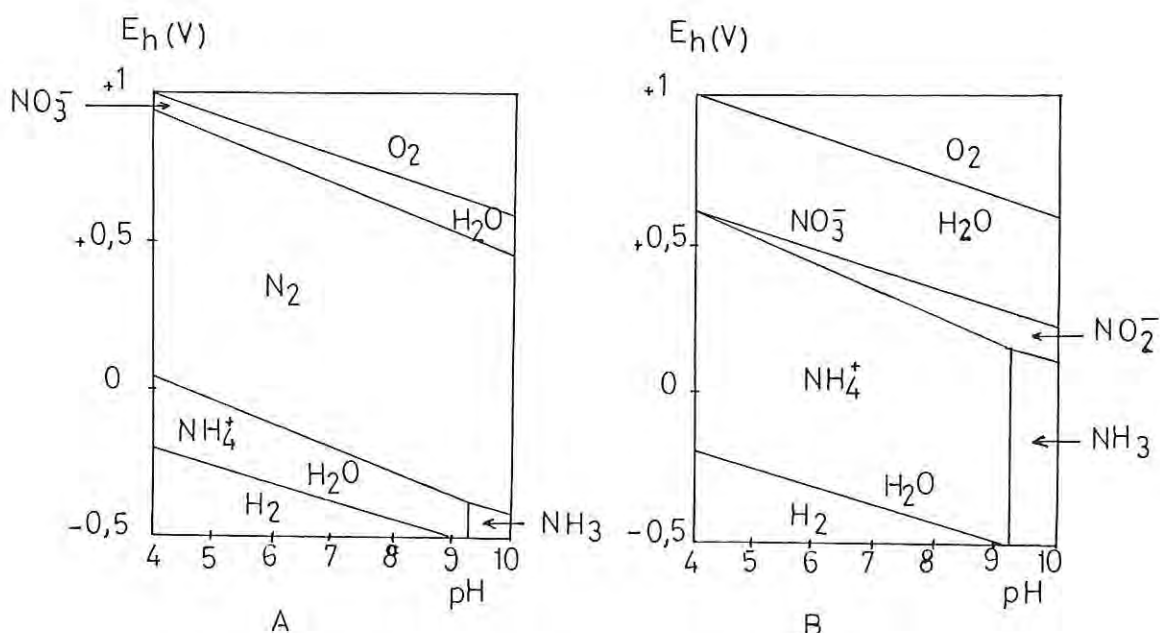


Fig.1 - Diagramme E_h -pH de stabilité des différentes formes du fer et du manganèse en solution aqueuse (25°C , 1 atm, concentration = 10^{-5} mole.litre $^{-1}$) in BONNEAU et SOUCHIER, 1979.

Le fer réduit ou fer ferreux et le manganèse manganeux apparaissent ainsi comme étant les principales formes dissoutes. C'est pour cette raison que l'on parle de fer et de manganèse mobiles. Cette habitude de faire référence au fer et au manganèse tient surtout au fait que l'observation permet d'en reconnaître certaines formes chimiques à l'oeil nu : tâches rouilles pour les hydroxydes de fer, gley gris-verdâtre pour le fer ferreux, concrétions noires pour l'oxyde de manganèse.

Il semble qu'en riziculture, il faille faire référence à un autre élément peu visible, l'azote. Les diagrammes E_h -pH de chimie minérale montre la prédominance de deux entités : le nitrate et l'ammonium.



A - Equilibre thermodynamique

B - Diagramme caractérisant l'existence d'état métastable excluant N_2 .

Fig.2 - Diagramme E_h -pH de stabilité des principales formes minérales de l'azote en solution aqueuse.

La molécule diatomique N_2 est très peu réactive et les réactions purement chimiques où elle intervient sont très lentes. Il est donc possible de construire un diagramme (B de la figure 2) en considérant la forme N_2 comme inaccessible aux transformations. Ce diagramme est plus proche de la réactivité réelle du système de l'azote et fait en particulier apparaître l'espèce NO_2^- (nitrites) susceptible d'être rencontrée en rizières.

Une définition simple de la couche oxydée pourrait être : "couche où l'azote minéral se présente sous la forme de nitrates" et respectivement pour la couche réduite ("azote minéral sous la forme ammoniacale"). Même si elles recouvrent en grande partie la réalité, c'est habituellement une autre définition par rapport à une autre base qui est retenue. En effet, les termes employés jusque là sont inappropriés et doivent être remplacés par ceux de couches aérobie et anaérobie. Cette référence à l'oxygène permet d'intégrer le caractère dynamique des phénomènes à l'origine du profil caractéristique des sols de rizières.

La couche aérobie se définit par la prédominance du phénomène de nitrification et la couche anaérobie par celle du phénomène de dénitrification. La figure 3 tirée de PATRICK et TUSNEEM [1972] illustre ce propos. Ces auteurs retiennent après MORTIMER [1941] une valeur de 220 mV pour le potentiel à la limite des deux couches. C'est aussi la valeur retenue par PONNAMPERUNA [1972] dans un article de **synthèse** sur la chimie des sols submergés. Si l'on se reporte à la figure 2, on voit tout de suite que la couche anaérobie ne devrait présenter que la forme ammoniacale de l'azote.

Les définitions précédentes n'explicitent pas assez la relation entre la nitrification dans la couche superficielle du sol et l'anaérobiose de la couche profonde et font apparaître l'épaisseur de la couche aérobie comme une donnée expérimentale associée à une valeur singulière du potentiel. Le raisonnement suivant, dû à FOCHT [1979] pallie à ces insuffisances et renvoie au sens littéral des mots aérobie et anaérobie.

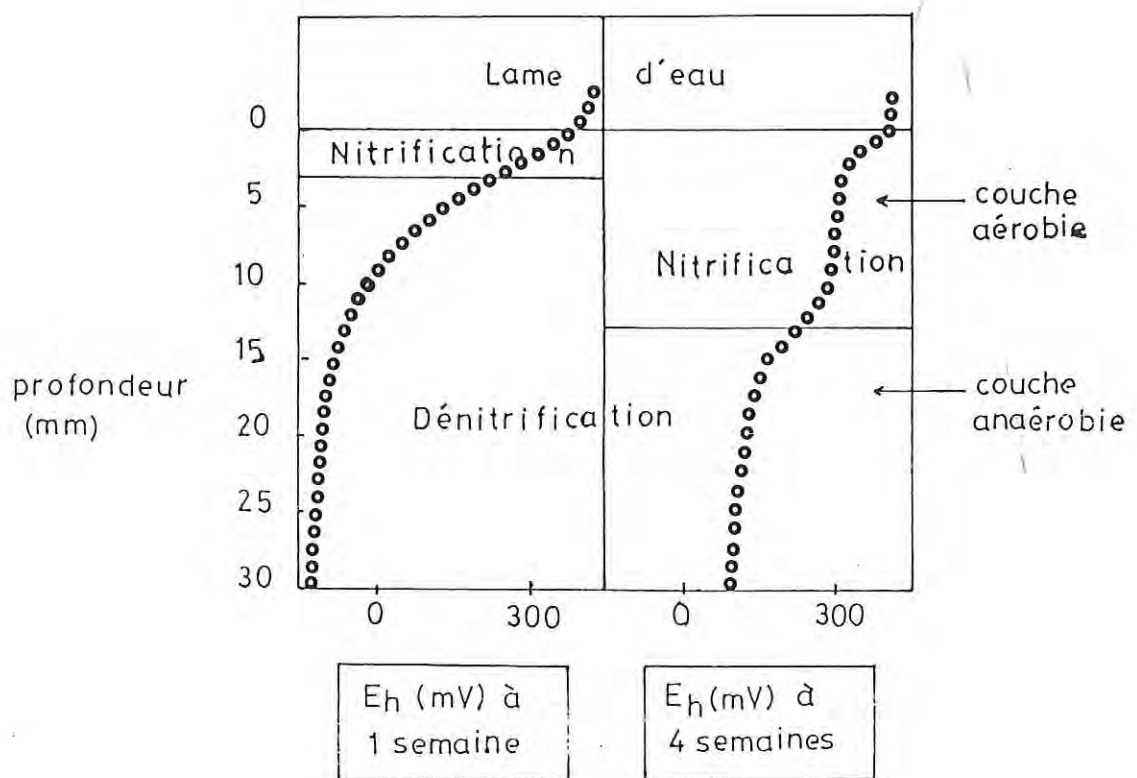


Fig.3 - Potentiel red-ox (à pH=7) d'un sol de rizière incubé une semaine (à gauche) et quatre semaines (à droite). Le potentiel est mesuré avec une électrode de platine qui progresse à une vitesse de $2 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$.

		concentration	coefficient de diffusion
-H	Atmosphère	c_0	
0	Lame d'eau	c_w	$D_w = D$
+L	Couche aérobie	c_s	$D_s = \frac{2}{3} \theta D$
	Couche anaérobie	0	

z ↓

Fig.4 - Conventions utilisées pour décrire la diffusion de l'oxygène à partir de l'atmosphère.

Rappelons d'abord l'équation de diffusion dans le cas où la concentration c varie selon une seule coordonnée d'espace, ici la profondeur z , et où le coefficient de diffusion D est pris constant. Elle s'écrit (voir annexe 2) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (1)$$

t , désignant le temps.

Soit c_w la concentration en oxygène (en $\mu\text{g.ml}^{-1}$) dans l'eau de la lame, à une certaine cote z , négative avec les conventions de la figure 4. La respiration microbienne étant négligeable dans la lame, l'on a

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = 0 \quad (2a)$$

et l'équation de diffusion se simplifie :

$$\frac{d^2 c_w}{dz^2} = 0 \quad (2b)$$

En intégrant deux fois, on obtient :

$$\frac{dc_w}{dz} = I_1 \quad (2c)$$

$$c_w = I_1 z + I_2 \quad (2d)$$

avec I_1 et I_2 constantes d'intégration.

Soit c_s la concentration en oxygène (en $\mu\text{g.cm}^{-3}$) dans le sol à une certaine profondeur z . Le taux de consommation en oxygène α_o ($\mu\text{g.cm}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$) est aussi l'entité $\frac{\partial c}{\partial t}$. L'équation de diffusion s'écrit donc :

$$\frac{d^2 c_s}{dz^2} = \frac{\alpha_o}{D_s} \quad (3b)$$

D_s étant le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{j}^{-1}$) de l'oxygène dans le sol.

Les deux approximations suivantes sont appliquées :

* α_o est pris constant car la consommation en oxygène est très peu dépendante de sa concentration ;

* $D_s = \frac{2}{3} \theta D_w = \frac{2}{3} \theta D$ avec θ , humidité volumique (facteur de tortuosité = 0,667 ; voir annexe 2)

L'emploi de cette dernière relation permet d'exprimer c_s par rapport à la solution du sol (en $\mu\text{g.ml}^{-1}$). En intégrant 3b deux fois, on obtient :

$$\frac{d c_s}{dz} = \frac{3 \alpha_o z}{2 D \theta} + I_3 \quad (3c)$$

$$c_s = \frac{3 \alpha_o}{4 D \theta} z^2 + I_3 z + I_4 \quad (3d)$$

avec I_3 et I_4 constantes d'intégration.

Soit L , l'épaisseur de la couche aérobie. Pour $z = L$, on a donc :

$$\frac{d c_s}{dz} = 0 \quad \text{et} \quad c_s = 0$$

On en tire :

$$I_3 = - \frac{3 \alpha_o L}{2 D \theta} \quad (3e)$$

Pour $z = -H$ (H , hauteur de la lame d'eau)

$$c_o = - I_1 H + I_2 \quad (3f)$$

avec c_o , concentration ambiante en oxygène à l'interface air-eau.

A l'interface eau-sol, il y a égalité des concentrations et des densités de flux (masse d'oxygène traversant une unité de surface par unité de temps). Ceci s'écrit respectivement :

$$c_w = c_s \text{ à } z = 0$$

donnant avec 2d et 3d

$$I_4 = I_2 \quad (3g)$$

$$D_w \frac{dc_w}{dz} = D_s \frac{dc_s}{dz} \text{ à } z = 0$$

$$\text{soit } \frac{dc_w}{dz} = \frac{2}{3} \theta \frac{dc_s}{dz} \quad (3h)$$

Ainsi de 2c, 3c, 3e, 3h et $z = 0$

$$I_1 = - \frac{\alpha_o L}{D} \quad (3i)$$

et à partir de 3f,

$$I_2 = c_o - \frac{\alpha_o LH}{D} \quad (3j)$$

Finalement, ayant calculé les constantes d'intégration de 3d dans 3e, 3g et 3j, on obtient :

$$c_s = \frac{3 \alpha_o}{4 D \theta} z^2 - \frac{3 \alpha_o L}{2 D \theta} z - \frac{\alpha_o LH}{D} + c_o \quad (4)$$

Pour obtenir la profondeur L en fonction de α_o et D, il faut résoudre l'équation du second degré en L obtenue en posant $c_s = 0$ pour $z = L$. Ceci donne :

$$L = \frac{2}{3} \theta \left(-H + \sqrt{H^2 + \frac{3 D c_o}{\alpha_o \theta}} \right) \quad (5a)$$

et si $H = 0$,

$$L = \left(\frac{4 D c_o \theta}{3 \alpha_o} \right)^{1/2} \quad (5b)$$

La relation entre l'épaisseur de la couche aérobie et le taux de respiration est portée sur la figure 5.

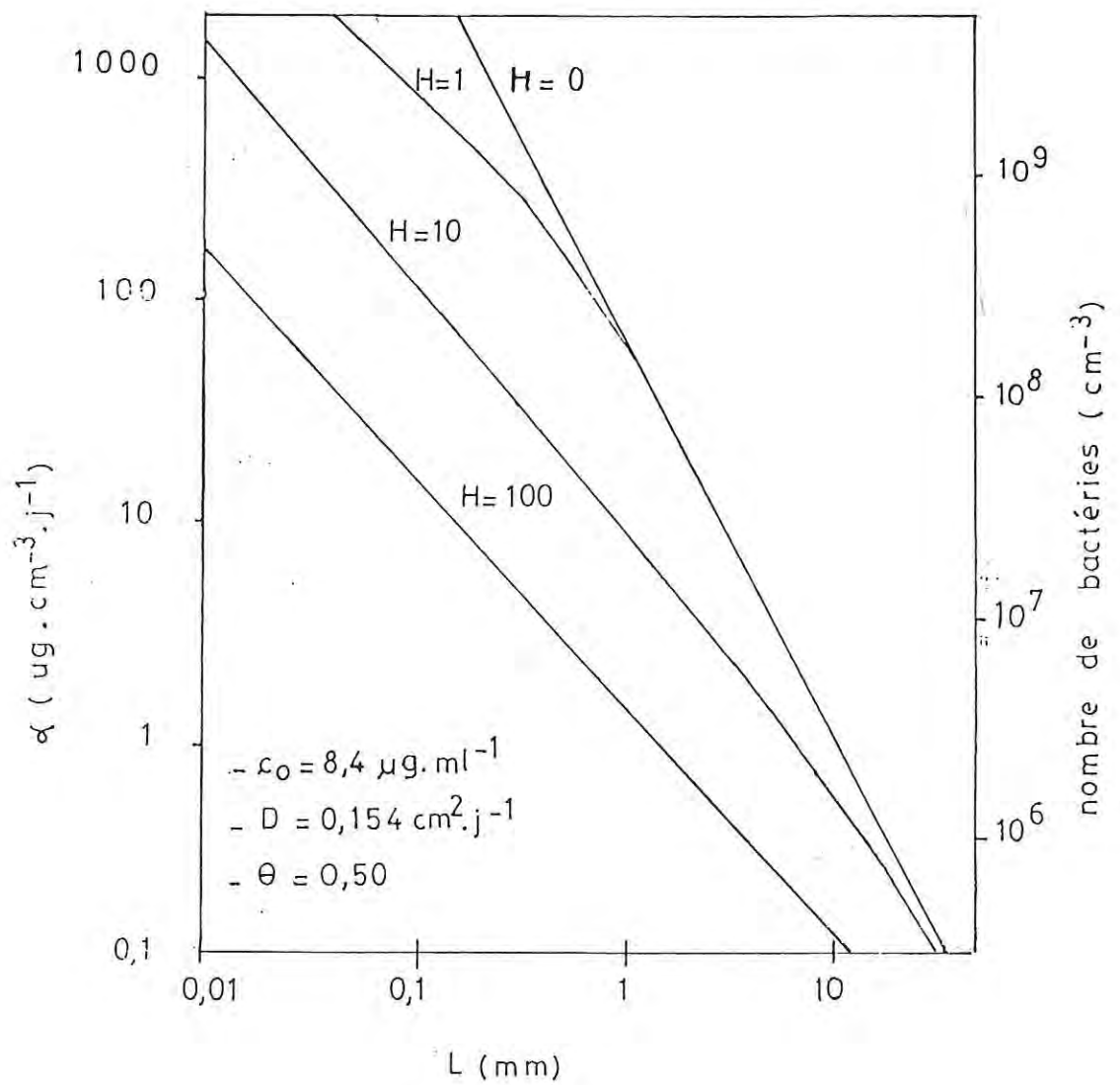


Fig.5 - Effet du taux de consommation en oxygène (du nombre de bactéries hétérotrophiques) sur l'épaisseur de la couche aérobie pour différentes hauteurs de la lame d'eau 0, 1, 10 et 100 mm.

FOCHT obtient ainsi pour un sol riche en matière organique (10^8 bactéries.cm⁻³) une épaisseur L comprise entre 0,1 et 3 mm. Bien sûr, le raisonnement précédent est discutable car :

- la population hétérotrophique diminue au cours du temps,
- le sol est plus ou moins filtrant,

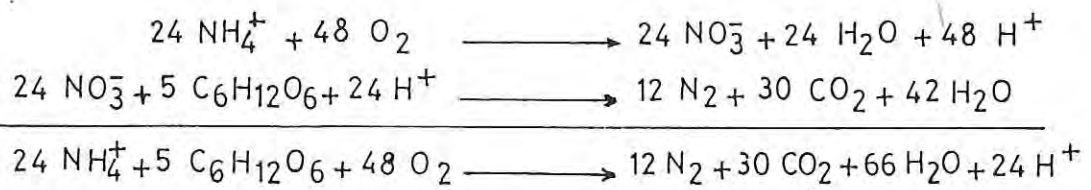
mais il donne un résultat qui est, en ordre de grandeur, conforme à la réalité et ne fait pas appel à la notion de potentiel red-ox.

A priori, on pourrait s'attendre à ce qu'un sol contenant beaucoup de matière organique entraîne une demande en O₂ suffisamment forte pour inhiber la nitrification comme cela se passe dans les eaux résiduaires. Cela ne se passe pas dans les sols de rizières sauf pour les deux semaines suivant la mise en eau. PATRICK et REDDY [1976] ont observé que le taux de consommation en oxygène qui est initialement d'environ 50 µg.cm⁻³ baisse après 18 jours et reste alors à peu près constant à 10 µg.cm⁻³. Ce dernier taux correspond bien au montant total consommé pour l'oxydation de l'ammonium en nitrate (d'après FOCHT, 1979) et montre que après une diminution de l'activité hétérotrophique, l'épaisseur de la couche aérobie augmenterait peu (se reporter à la figure 5) si n'intervenaient pas d'autres facteurs. Il y a une remise en boue entraînée par le dégagement de gaz à partir de la couche profonde ou bien encore en relation avec les mouvements de la lame dûs au vent. L'épaisseur de la couche aérobie atteint alors 10 à 15 mm, voire 20 mm,

II. LE CYCLE DE L'AZOTE DANS LES SOLS DE RIZIERES

La coexistence à quelques mm de distance des deux processus de nitrification et de dénitrification favorise le couplage de ces deux réactions, si caractéristique des sols de rizières et découvert en premier par SHIOIRI [1941] qui y voit là l'origine principale des pertes d'azote dans ce type de sols. A l'échelle bactérienne (1-2 µm), la zone de surface (de quelques mm à 2 cm) où le sol est oxydé est suffisamment grande pour qu'il s'y produise une très forte oxydation de l'ammonium en nitrate par des bactéries nitrifiantes. Le nitrate produit diffuse aisément dans la couche sous-jacente anaérobie et il y est très rapidement réduit en N₂ gaz.

La figure 6 suivante due à PATRICK et REDDY [1977] est une très bonne illustration de ce phénomène.



écriture de la réaction de nitrification-dénitrification

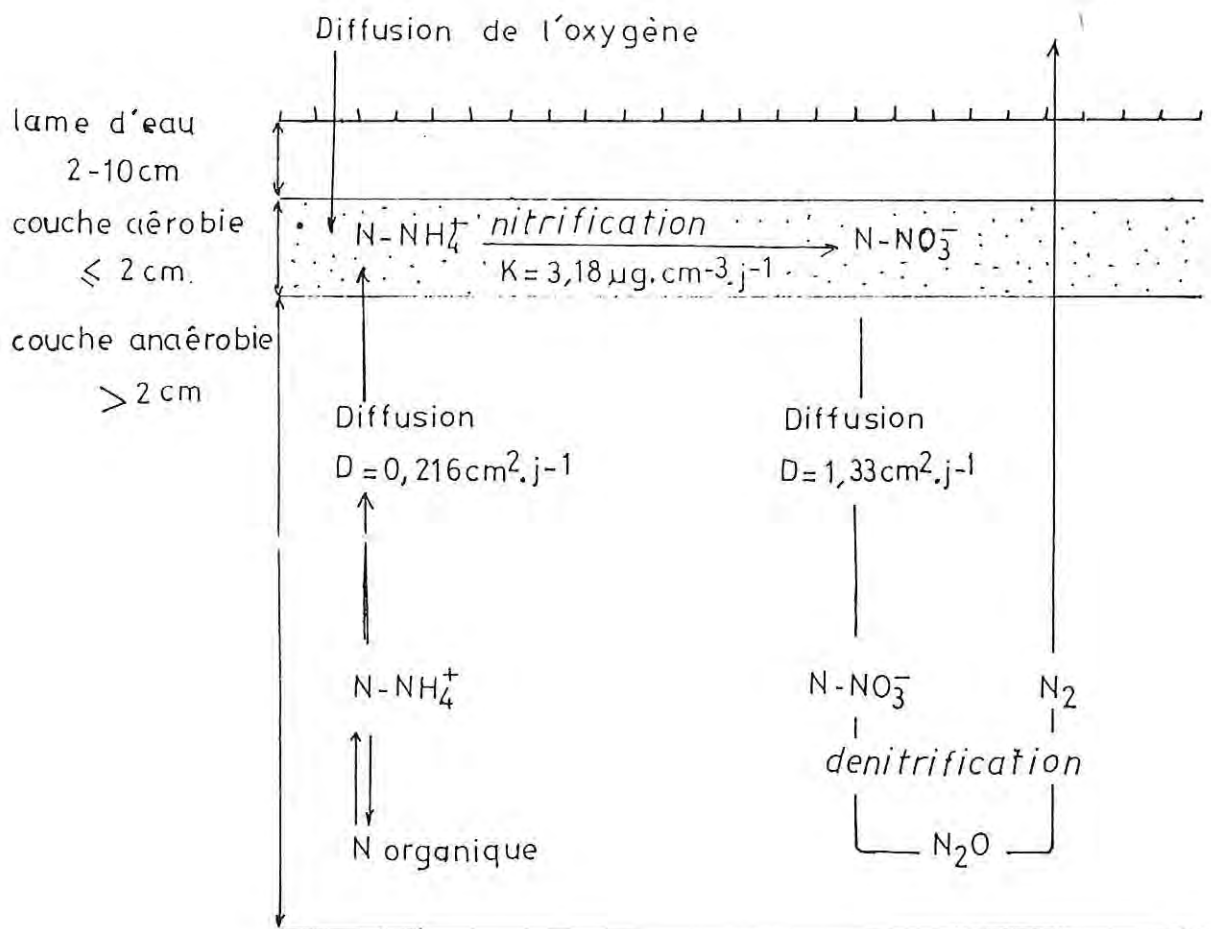
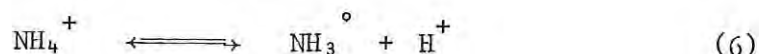


Fig.6_ Schéma des différents processus responsables de la perte d'azote par nitrification - dénitrification dans un sol submergé (d'après PATRICK et REDDY, 1977)

La réaction de nitrification-dénitrification "recycle" l'ammonium présent dans le sol, qu'il provienne de la minéralisation de la matière organique (au total; 50 à 350 $\mu\text{g.g}^{-1}$ dont 2 à 100 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ en solution d'après PONNAMPERUNA, 1972) ou de l'engrais. Ses facteurs limitants sont le taux de nitrification et la diffusion de l'ammonium de la couche anaérobie à la couche aérobie. En ordre de grandeur, dans un sol non rizicultivé, elle affecte 5 à 10 $\mu\text{g.cm}^{-2}.\text{jour}$ [PATRICK et REDDY, 1977 ; FOCHT, 1979]. Dans une rizière, elle se trouve en concurrence avec le prélèvement racinaire effectué par le riz.

La réaction de nitrification-dénitrification, même si elle est caractéristique des sols de rizière, n'est pas la seule réaction. Il y a également la volatilisation ammoniacale qui se produit lorsque la réaction d'équilibre



est déplacée vers la droite. Le NH_3^0 s'évapore, après diffusion dans la lame d'eau, dans l'atmosphère.

La volatilisation dépend de plusieurs facteurs :

- le pH. Les auteurs considèrent habituellement qu'elle devient significative à partir d'un pH = 7,5 [VENTURA et YOSHIDA, 1977]. C'est l'activité photosynthétique et respiratoire des organismes aquatiques qui détermine essentiellement le pH de l'eau de submersion. Des valeurs de pH pouvant atteindre jusqu'à 9,5 - 10 ont été enregistrées à midi, diminuant de 2 à 3 unités la nuit [MIKKELSEN et al, 1978].
- les conditions de l'environnement. Cela a déjà été dit ci-dessus dans la mesure où la croissance et l'activité des organismes aquatiques dépendent de l'ensoleillement et de la température. Mais d'autres facteurs interviennent, notamment le vent par l'intermédiaire de sa vitesse et de sa direction, et enfin le fetch, distance de balayage d'un bord de la rizière à l'autre [VLEK et STUMPE, 1978 ; VLEK et CRASWELL, 1981 ; BOUWMEESTER et VLEK, 1981].
- la teneur de l'eau de submersion en azote ammoniacal et uréique, elle-même dépendante du type d'engrais et de son mode de placement [VLEK et CRASWELL, 1979]. Ces teneurs peuvent atteindre 100 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ dans le cas d'un apport superficiel d'urée contre moins de 5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ pour un enfouissement à 10 cm [CAO et al, 1984a].

- l'activité de l'uréase présente dans la lame d'eau pour le cas d'un apport superficiel [PEDRAZZINI et TARSITANO, 1986].

Selon la combinaison de ces différents facteurs, les pertes par volatilisation varient du négligeable (placement profond) aux deux tiers de l'azote de l'engrais (NH_4^+ apporté en surface) [DE DATTA, 1981 ; RAO et JESSUP, 1984 ; SUDHAKARA et PRASAD, 1986].

D'autres processus que la nitrification-dénitrification et la volatilisation ammoniacale peuvent jouer un rôle important en rizières. Ils sont liés à la plus ou moins bonne maîtrise de l'eau. Ce sont :

- des pertes par écoulement superficiel,
- la lixiviation dans le cas de rizières filtrantes.

Si l'on considère que la maîtrise de l'eau est bonne, le devenir d'un engrais azoté amené dans une rizière peut être schématisé par la figure 7 due à DE DATTA [1981].

Cette figure fait apparaître des différences importantes dans le devenir de l'azote :

- la volatilisation est très importante lors d'un apport en surface, négligeable lors d'un enfouissement ;
 - la nitrification-dénitrification ne se produit pas aux mêmes endroits :
 - . bicouche de surface lors d'un épandage
 - . rhizosphère pour l'enfouissement
- et elle est moindre dans le second cas.

Ces mécanismes expliquent la meilleure efficacité des engrais azotés apportés en profondeur et l'intérêt d'utiliser des formes ammoniacale (sels d'ammonium) ou uréique [ANGLADETTE, 1966 ; VELLY, 1967 ; DE DATTA et MAGNAYE, 1969 ; DE DATTA, 1981]. Cette dernière est à préférer du fait de son moindre coût de fabrication mais aussi de transport à cause de sa haute teneur en N [GASSER, 1964].

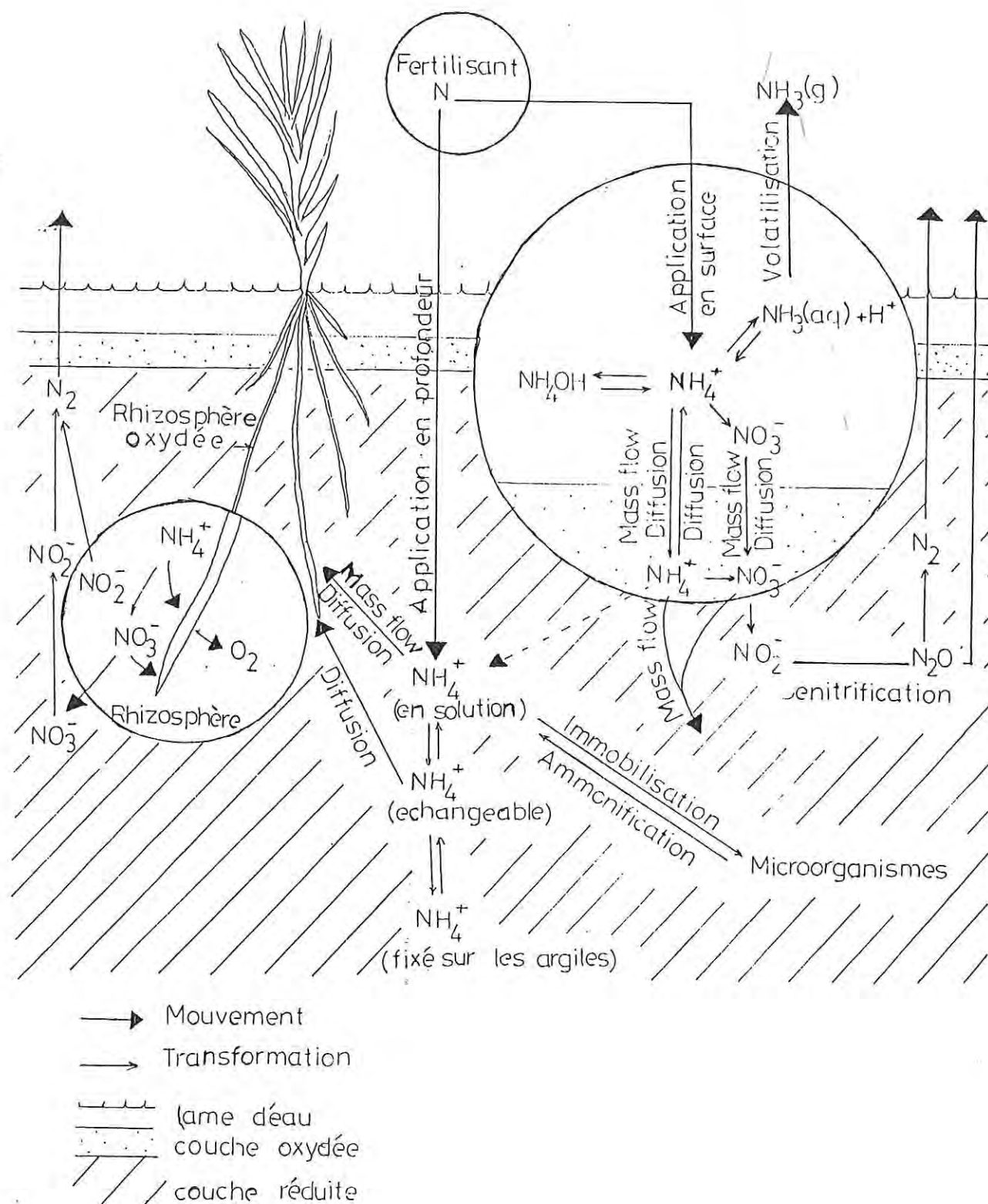


Fig. 7. Transformations et mouvements de l'azote dans les sols de rizières submergées (d'après DE LATTI 1981).

III. L'EFFET SUPERGRANULE D'UREE

1. Origine et mode d'emploi des S G U

L'enfouissement de l'engrais azoté est un objectif louable mais difficile à atteindre à partir de l'urée en poudre ou de la perlurée (urée perlée). L'une des premières solutions envisagées pour y parvenir a été la confection de boulette de boue autour d'un "noyau" d'urée (MBU : mudballs of urea) [S. MITSUI, 1955 d'après SAVANT et al, 1983]. Les effets bénéfiques de ce traitement ont d'abord été recherchés au niveau du contrôle de la libération de l'azote à partir de l'engrais et c'est sur ce principe qu'ont été mises au point d'autres formulations, notamment les SCU ("sulphur-coated urea") [GIORDANO et MORTVEDT, 1970 ; TASLIM et VERSTRAETEN, 1977 ; DE DATTA, 1978]. A peu près à la même époque, a été envisagé l'emploi d'inhibiteurs de la nitrification [REDDY et PRASAD, 1975 ; PRASAD et REDDY, 1977].

Puis est apparue une nouvelle génération d'engrais exclusivement à base d'urée : ce sont les BU (briquettes d'urée) et S G U (supergranules d'urée) [BYRNES et al, 1979 ; SAVANT et DE DATTA, 1979a]. Leur fabrication à partir de l'urée-poudre nécessite respectivement l'emploi d'une presse et d'une tour (la poudre d'urée s'aggrège en tombant, c'est le procédé de granulation).

De toutes les formes précédentes, il semble que le S G U soit la forme définitive que retiendront les paysans et les fabricants. [Des essais récents effectués à l'IRRI sur des sols contenant 35 % d'argile et plus (CRASWELL et al, 1985) montrent que l'enrobage des S G U à la façon des SCU (en vue de retarder la libération de l'engrais) est inopportun]. Son succès tient à de nombreux facteurs :

- son efficacité (nous le verrons plus loin),
- son moindre coût de fabrication par rapport aux SCU et urées associées à des inhibiteurs,
- sa facilité d'emploi par rapport aux MBU,
- sa forme sphérique : 14 mm de diamètre pour un S G U de 2 g ; 11,4 mm pour un S G U de 1 g.

Le ou les SGU sont placés en profondeur entre quatre touffes de riz. La dose d'azote apportée est ainsi fonction de la géométrie du repiquage, de la masse du SGU (1 g, 2 g ou 3 g) et du nombre de SGU utilisés. La figure 8 représente la configuration la plus courante.

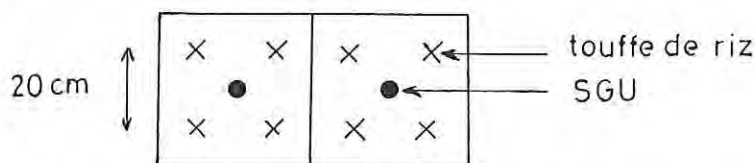


Fig. 8 - Mode d'apport des SGU dans le cas d'une géométrie 20 cm x 20 cm. Chaque carré délimite une maille élémentaire de 0,16 m².

Dans tous les cas, la dose d'azote est donnée par le produit des facteurs suivants :

- . le pourcentage d'azote de l'engrais, soit $\frac{2 M [N]}{M [CO(NH_2)_2]}$;
- . le nombre de SGU utilisés,
- . la masse du SGU (en kg),
- . le nombre de maille élémentaire par ha.

Pour la combinaison d'une géométrie 20 cm x 20 cm avec un SGU de 1 g, cette dose est :

$$\frac{28}{60} \times 1 \times 10^{-3} \times 62\,500 = 29 \text{ unités.ha}^{-1}$$

Même si ce calcul n'est pas fait par les paysans, ceux-ci savent que le SGU qu'ils appliquent est destiné à un seul ensemble de quatre touffes de riz et que ces touffes n'ont à leur disposition que ce SGU. Il y a personnalisation de l'apport qui, jointe à l'efficacité du SGU, lui a valu le surnom d'engrais bonbon".

2. Courbe de réponse et calcul économique

L'efficacité des SGU se lit sur les courbes de réponse à l'azote. Nous présentons sur la figure 9 suivante les résultats obtenus d'une part par l'IRRI [SAVANT et al, 1983] d'autre part par le PEM "Programme Engrais Malgache" [D'ONOFRIO, 1982 ; D'ONOFRIO et al, 1984].

L'allure curviligne de la courbe de réponse à l'azote apporté sous forme de SGU montre l'existence d'un optimum économique dont le calcul se fait à partir du prix du paddy et du prix de l'unité d'azote. La

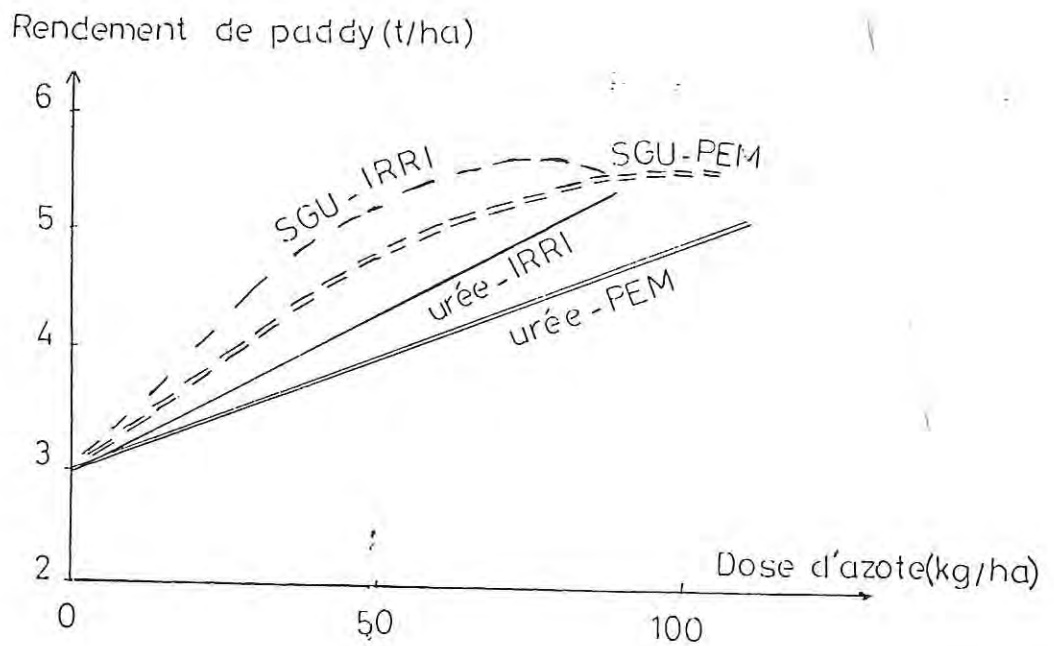


Fig.9. Courbes de réponse à l'azote apporté sous forme d'urée simple et de SGU - Résultats de l'IRRI et du PEM. Moyenne de 5 essais.

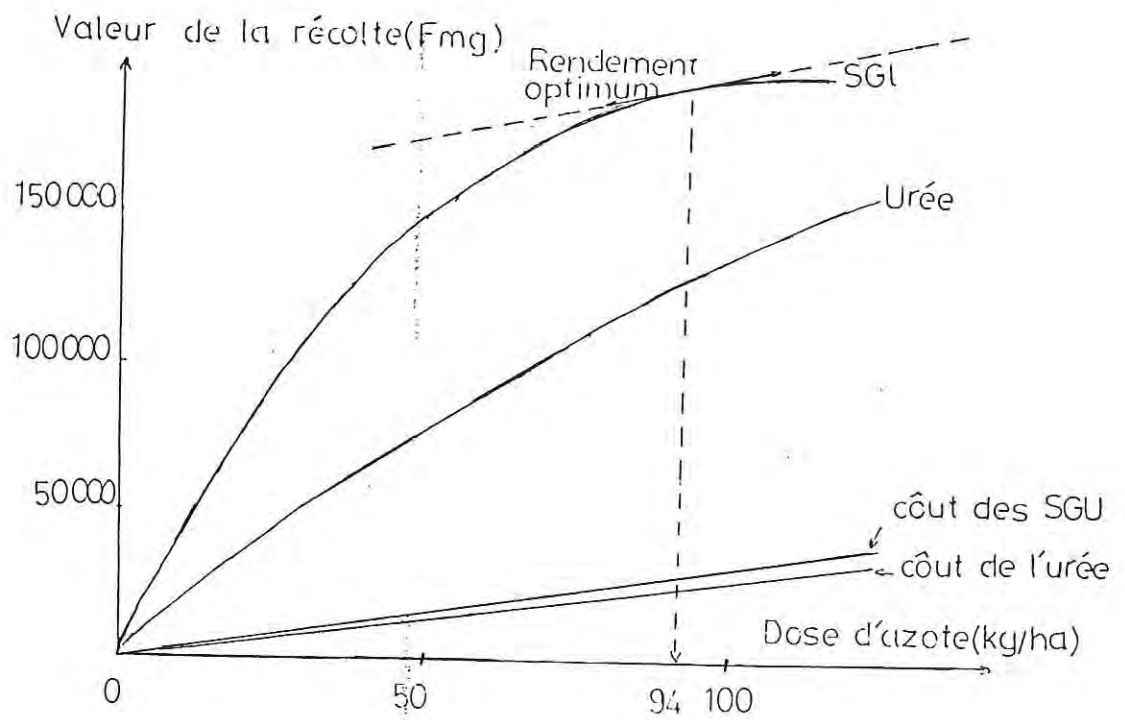


Fig.10. Rentabilité économique

figure 10 montre le résultat obtenu à Madagascar par le PEM à partir des courbes de réponse de la figure précédente.

Plusieurs critiques peuvent être formulées à l'encontre d'une telle présentation :

- la première, fondamentale, est de savoir si le paysan a un comportement capitaliste ou s'il vit en auto-subsistance. En effet, il ne faut pas oublier qu'il peut obtenir 1,8 t de paddy par ha de rizière sans utiliser d'engrais ; ceci lui suffit s'il est peu intégré dans une économie marchande ou s'il n'est pas limité en surface ;
- le travail supplémentaire que nécessite le placement du ou des SGU n'est pas comptabilisé dans leur coût. Toutefois, il représente approximativement un quart du travail du repiquage (un ou plusieurs SGU entre 4 touffes), ce qui est peu par rapport à l'ensemble des façons culturales (labour, mise en boue, planage, semis des pépinières, repiquage, sarclage, récolte). Une étude agro-économique complète effectuée en Inde par MARTINEZ et al [1983] confirme ce point de vue ;
- il s'agit d'une rentabilité moyenne. D'ONOFFRIO et al trouvent des optima à 65 kg N/ha, 87, 98, 104 et indéterminé pour les 5 essais du PEM. Cette variabilité a pour origine probable le niveau de fertilité des sols, lui-même fonction de nombreuses composantes. SAVANT et al [1983] observe ainsi que l'emploi (fractionné ou non) de perlurée donne d'aussi bons ou de meilleurs résultats que celui des SGU dans deux types de situations au champ :
 - . les sols filtrants ($> 8,1 \text{ mm.jour}^{-1}$)
 - . les sols à CEC faible ($< 100 \text{ m mole.kg}^{-1}$)

A Madagascar, les sols argileux tachetés constituent la grande majorité des rizières traditionnelles des Hauts-Plateaux [VELLY et al, 1967]. Ces sols sont très peu filtrants mais parfois à CEC faible. Les sols récents d'apport souvent rencontrés sur les grands périmètres (Marovoay, Alaotra) présentent en règle générale une bien meilleure capacité d'échange. Le problème de l'emploi des SGU se pose toutefois dans certaines plaines alluviales sableuses et dans le cas plus fréquent des sols où le riz ne répond pas à l'azote (sols tourbeux),

- le raisonnement économique précédent s'applique à des variétés à cycle court (120 jours environ).

Malgré quelques réserves dans des cas assez bien individualisés et où des améliorations sont possibles (fractionnement des SGU pour les variétés à cycle long, enrobage pour des sols très filtrants ou à faible CEC), l'emploi des SGU mérite donc d'être promu. La preuve en est d'ailleurs fournie par la demande paysanne dans des zones où cette nouvelle pratique a été vulgarisée. Ceci devrait donc encourager l'industrie à construire des unités de production de ce nouvel engrais.

3. Coefficient réel d'utilisation et bilan de l'azote de l'engrais

Pour revenir à l'efficacité des SGU proprement dite, remarquons d'abord que les courbes de réponse à l'azote obtenues par le PEM se situent en-dessous de celles de l'IRRI (voir figure 9) et qu'il en est de même pour les coefficients réels d'utilisation de l'azote de l'engrais par le riz (grains et pailles) comme le montre le tableau I ci-dessous.

		IRRI	PEM	
		CAO et al (1984 b)	D'ONOFRIO et al*	DUPUY et al
SGU à 10 cm	Grains	42	26	26
	Pailles	23	13	13
Urée en bande à 10 cm	Grains	18	6	11
	Pailles	9	4	6

* Site d'Arivonimamo - I

Tableau I - Coefficient Réel d'Utilisation de l'azote en % (Méthode de marquage de l'engrais à l'azote-15).

Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces différences :

- le niveau général de fertilité des sols (sols d'origine volcanique à l'IRRI ; carence en phosphore souvent signalée à Madagascar par VELLY et al, 1967) ;
- l'altitude (terres plus élevées à Madagascar) ;
- la maîtrise de l'eau et la précision dans la localisation de l'engrais.

Ces derniers facteurs sont très importants. Ils sont d'ailleurs liés dans la mesure où la mise en place de perlurée dans un sillon profond de 10 cm est impossible dans un sol (déjà mis en boue pour le repiquage) non drainé dans ses premiers centimètres. En effet, la consistance du sol change avec son humidité. Dans le cas d'un sol saturé, une faible augmentation d'humidité entraîne une modification brusque de la consistance du sol (limite d'Atterberg) : le sol passe d'un état plastique à une boue [HILLEL, 1980]. Dans le cas d'une rizière non drainée, cette transition est favorisée par le piétinage du sol au moment du repiquage (Pour des essais N-15, le placement de l'engrais marqué nécessite des passages supplémentaires) et elle peut affecter les 10 premiers centimètres du sol. Si la rizière est bien drainée, la boue superficielle (quelques cm) obtenue au moment du planage redevient pâteuse et ne gêne plus l'ouverture des sillons où sera épandue l'urée. Dans le cas des SGU, la relation de cause à effet est moins nette. Si les dix premiers centimètres sont en boue, c'est que l'humidité volumique y est plus élevée. En conséquence, la diffusion est favorisée (voir Annexe 2). Par contre dans un sol bien drainé, il convient de remettre en place le sol après la localisation du SGU afin d'éliminer tout "vide" éventuel suite au passage des doigts dans un sol à consistance plastique.

Bien que peu de précision soit donnée par CAO et al [1984 b] sur l'état du sol au moment du repiquage, on peut penser qu'il était plus satisfaisant que dans les essais du PEM, ces derniers ayant été installés en milieu paysan avec une maîtrise de l'eau insuffisante (forte pluie la veille ou en fin de mise en place).

Malgré leur différence, les deux types d'expérimentation (IPRI et PEM) démontrent la meilleure efficacité des SGU placés en profondeur.

Pour mieux définir et comprendre cette efficacité, examinons en fonction du mode d'apport le bilan complet de l'azote de l'engrais. Nous reprenons dans la figure 11 des données dues à CAO et al [1984 b] qui confirment des résultats partiels obtenus précédemment par CHEN et ZHU [1982]. Dans le cas de l'épandage de perlurée en surface, les pertes sont importantes et nous avons vu pourquoi. Mais si ces pertes sont réduites du fait de la localisation, l'on pourrait penser que leur quote-part se répartisse équitablement entre le grain, la paille et le sol. C'est effec-

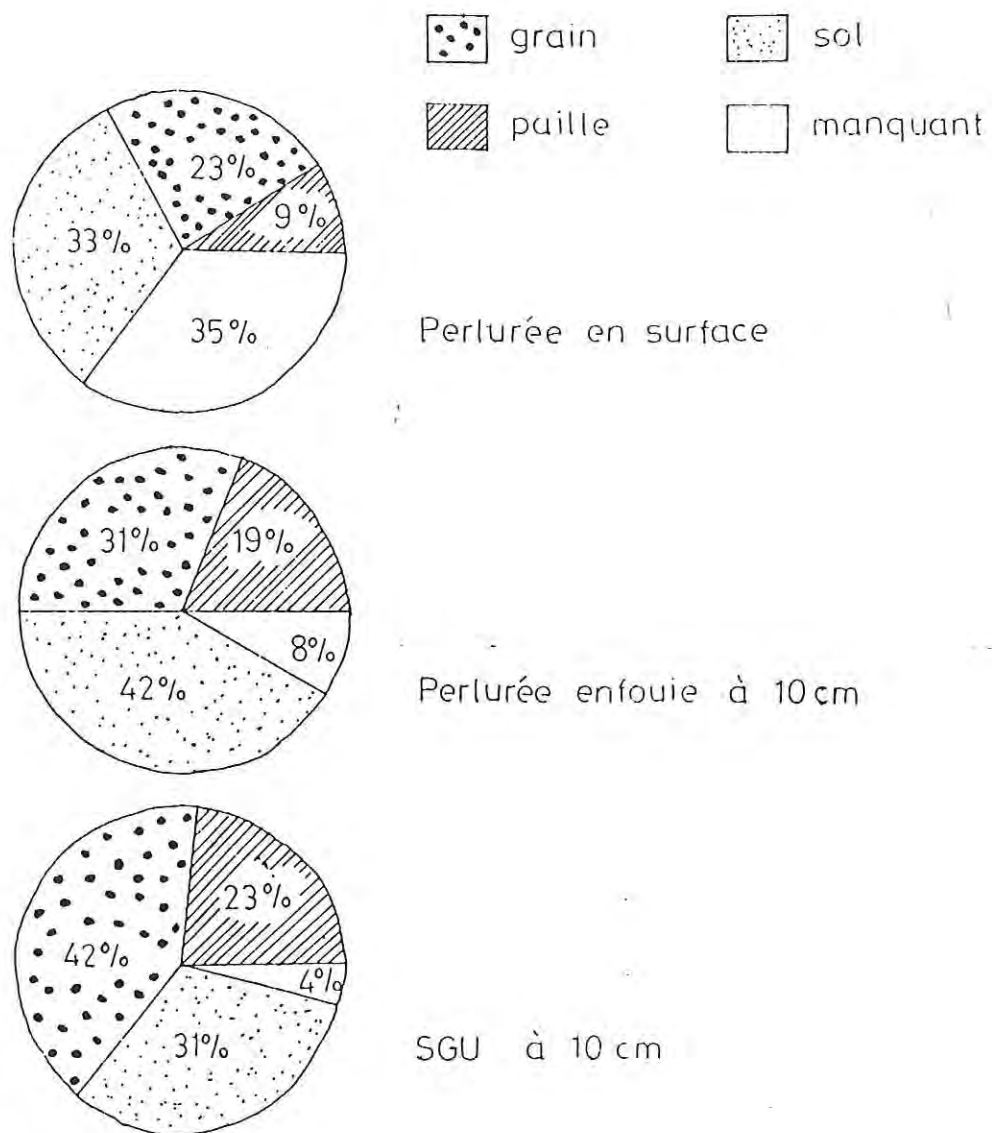


Fig.11 - Devenir de l'azote de l'engrais
(d'après CAO et al, 1984b)

tivement ce qui se passe pour la perlurée enfouie mais ce raisonnement est infirmé dans le cas du SGU puisque la portion allant au sol diminue dans cette redistribution et "profite" au grain, moindrement à la paille.

Ce phénomène d'une grande importance n'est toutefois pas seul en cause dans l'efficacité des SGU. Il y a également un effet de stimulation de la prise d'azote du sol [D'ONOFRIO et al, 1984] mais il est évident, au moins en première approximation, que cette deuxième composante est tributaire, par l'intermédiaire du développement racinaire, de la meilleure utilisation de l'azote de l'engrais. Aussi, l'expression "effet SGU" désignera ici tout autant la résultante de ces deux composantes et la première d'entre elles.

L'origine de cet effet a d'abord été recherchée au niveau d'un éventuel retard dans la libération de l'azote [PATNAIK et RAO, 1979] puis a été reliée à l'existence d'un très fort gradient de concentration en ammonium [SAVANT et DE DATTA, 1980] obligeant le riz à consommer d'abord l'azote périphérique. La première explication a été rapidement abandonnée car le SGU se dissout très rapidement dans le sol (à peu près 30 mn) [SAVANT et al, 1983]. La seconde hypothèse est plus séduisante mais n'a pas été développée par ses auteurs [SAVANT et al, 1982].

Une voie d'étude voisine vient de la constatation ^{ta} suivante : les traitements perlurée enfouie et supergranule correspondent schématiquement à deux géométries : plan et point, le coefficient réel d'utilisation de l'azote augmentant du tiers entre les deux. La concentration de l'engrais au moment de son apport est donc favorable à son efficacité. Toutefois, elle ne suffit pas dans les sols filtrants ou à CEC faible [SAVANT et al, 1983, déjà cité]. Or de tels sols favorisent la dilution de l'azote de l'engrais. Ainsi, l'on peut se demander si la question de l'efficacité des SGU n'est pas globalement un problème de dispersion de l'azote. L'effet SGU, quant à lui, n'apparaîtrait que dans des sols où la dispersion serait "minimale".

IV. CONCLUSION

L'emploi des S G U en riziculture inondée est à l'heure actuelle la pratique de fertilisation azotée qui donne les meilleurs résultats dans le plus grand nombre de situations au champ. Ceci tient au placement à 10 cm de profondeur qui rend en grande partie l'azote inaccessible aux processus de pertes (entraînement superficiel, volatilisation ammoniacale, nitrification-dénitrification) et à un effet spécifique d'autant plus marqué que l'azote du S G U se disperse peu dans le sol (sols non filtrants et à C E C élevée).

L'objectif du présent travail est d'explicitier cette relation. Le fil conducteur de notre démarche sera la solution du sol et son contenu en azote car c'est elle qui est support de la dispersion.

C H A P I T R E I I

SUIVI DE L'AZOTE DE LA SOLUTION EN FONCTION DU MODE D'APPORT

- I. Méthode d'étude de la solution du sol
 - 1. Méthode de prélèvement
 - 2. Méthodes de dosage

- II. Expérimentation préliminaire

- III. Comparaison de deux modes d'apport :
le supergranule d'urée et l'urée en bande

- IV. Problématique des supergranules d'urée
 - 1. L'effet retard et les composantes de la dispersion
 - 2. Le développement de l'alcalinité en relation avec l'hydrolyse
 - 3. La diffusion de l'ammoniaque dans un milieu échangeur d'ions

CHAPITRE II

SUIVI DE L'AZOTE DE LA SOLUTION EN FONCTION DU MODE D'APPORT

I. METHODE D'ETUDE DE LA SOLUTION DU SOL

La solution du sol est la phase liquide contenue dans la matrice poreuse du sol.

En riziculture inondée, le sol reste saturé du repiquage à quelques semaines de la récolte; sa solution est la phase de continuité de la rizière (voir le cycle de l'azote en figure 7). En conséquence, le suivi de cette solution doit préciser le devenir de l'azote après placement du SGU : solubilisation et hydrolyse de l'urée, diffusion de l'urée et de l'ammonium, prélèvement racinaire, etc. Ceci nous confronte toutefois à deux problèmes :

- choisir une technique qui permette de prélever une aliquote représentative de la solution du sol : nous avons opté pour les bougies ou capteurs en céramique poreuse ;
- trouver des méthodes adéquates de dosage des différentes formes d'azote de la solution du sol.

1. Méthode de prélèvement

Les bougies poreuses ont été très utilisées au champ pour le suivi des solutions du sol soit dans l'optique de leur caractérisation chimique [OTCHERE-BOATENG et BALLARD, 1978 ; MANSELL et al, 1980 ; DURAND, 1980] soit pour des bilans de matière minérale [PIERI, 1979 ; VACHAUD et al, 1982]. Dans une étude bibliographique sur ce sujet [GAUDIN et al, 1985 a], nous avons mis en évidence leur intérêt pour suivre des solutions dont la composition est peu modifiée par les propriétés d'échange de la paroi de la bougie (niveau minimal de concentration de la solution élevé pour Ca^{2+} et Mg^{2+} , intermédiaire pour Na^+ , K^+ , NH_4^+ et très faible pour NO_3^- et SO_4^{2-}) et avons proposé de l'utiliser pour suivre le NO_3^- et le NH_4^+ de la solution en sols de rizière. A notre connaissance, les seules

applications au champ de cette technique sont dues à l'IRRI [1979] et à SAVANT [1979]. Au laboratoire, elle a surtout été développée sur colonnes de sol par ARDAKANI qui l'a utilisée dans de nombreuses études sur les transformations de l'azote en sols submergés [ARDAKANI et al, 1973 ; 1974 ; 1975]. Les préleveurs que nous avons utilisés sont dérivés soit du modèle JOURDAN et al [1979] (taille moyenne) soit du modèle de JONG [1976] (petite taille). Le protocole retenu pour les prélèvements est le suivant :

- vidange du contenu intérieur de la bougie ;
- tirage d'un volume V_p (volume poral de la bougie) sous vide de 0,6 à 0,8 bar puis du volume nécessaire pour les dosages.

Le premier volume V_p est rejeté car considéré comme représentant la solution contenue dans le corps de la bougie depuis le prélèvement précédent.

Ce protocole est conforme aux observations de NAGPAL et al [1982] et RANAIVO [1985] qui ont montré la bonne réponse des bougies dans ces conditions.

NAGPAL [1982] a étudié la rétention du potassium par des bougies en fonction du vide appliqué et du nombre d'extractions. A des niveaux de concentration compris entre 0,25 et 1 m mole.L⁻¹, en employant respectivement des dépressions de 0,8 bar et 0,1 bar, la rétention devient minime à la seconde et à la troisième extraction. A même niveau de concentration en ammonium, le comportement de la bougie est vraisemblablement voisin ou amélioré si l'on se réfère à un travail de ZIMMERMANN et al [1978] qui indique un mauvais recouvrement de l'ammonium pour des concentrations cent fois moindre.

RANAIVO [1985] enfin a mis en évidence une grosse différence entre les réponses instantanée et différée des bougies aux variations de la concentration de la solution externe. La réponse différée (correspondant à un contact de plusieurs jours entre la bougie et la solution du sol) est de très loin la meilleure (dans une fourchette de 3 à 5 % autour de la concentration réelle en NH_4^+ avec notre protocole) car le phénomène de diffusion joue alors pleinement son rôle (égalisation des concentrations). La réponse instantanée (temps de contact nul) est mauvaise : c'est celle d'une élution.

2. Méthodes de dosage de l'urée, de l'ammonium et du nitrate

Le second problème associé à la méthode de prélèvement est celui du choix des méthodes de dosage. Dans le problème qui nous intéresse ici, les trois éléments principaux à suivre sont l'urée, l'ammonium et le nitrate, le nitrite n'étant pas présent [THOMAS et PRASAD, 1982].

Le dosage de l'urée a été réalisé colorimétriquement par une réaction qui utilise la diacétylmonoxime en présence de thiosemicarbazide et donne avec l'urée un produit de condensation rosé [DOUGLAS et BREMER, 1970 ; BOUSQUET et al, 1971]. Il se fait à une longueur d'onde de 520 nm et permet de détecter 1 mg.L^{-1} de $\text{N-CO(NH}_2)_2$ en utilisant 4 ml de solution. Le protocole détaillé est donné en annexe 1.

Pour le dosage de l'ammonium, différentes méthodes existent [RODIER, 1975] :

- la méthode de Kjeldahl (distillation) ;
- la méthode de Nessler qui permet de doser jusqu'à $0,04 \text{ mg.l}^{-1}$ en utilisant 50 ml d'échantillon ;
- la méthode au bleu d'indophénol qui arrive jusqu'à $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ en utilisant seulement 4 ml d'échantillon ;
- la microdiffusion qui utilise la cellule de Conway. Elle permet de détecter jusqu'à $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$ de N-NH_4^+ à partir de 10 ml d'échantillon.

Cette dernière est donc plus sensible, mais elle requiert un matériel spécifique. Nous avons choisi la méthode au bleu d'indophénol qui nous paraît la mieux adaptée. Elle est plus pratique et assez précise. Le principe de la réaction est connu depuis BERTHELOT [1859] qui lui a donné son nom. L'ammoniaque, en milieu alcalin et en présence d'hypochlorite de sodium, donne avec le phénol une coloration bleue due à la formation d'un indophénol. Le nitroprussiate catalyse la réaction. Le dosage colorimétrique se fait à une longueur d'onde de 637 nm [ZADOROJNY et al, 1973].

De nombreux protocoles sont présentés dans la littérature médicale et agronomique [VAN SLYKE et HILLER, 1933 ; BURDIN et EGOUMENDES, 1973]. Celui que nous avons retenu est voisin de celui de NOVOZAMSKY et al [1974] dans la mesure où il utilise le même tampon phosphate. Il est présenté en détail en annexe 1. Le tampon phosphate floccule le peu d'argile présent dans la solution prélevée et favorise leur sédimentation. Il a

peut-être un effet semblable sur la matière organique dans la mesure où la très belle coloration bleue observée après quelques heures de réaction fait suite à des teintes vertes et grises en début de réaction.

Pour le dosage du nitrate, différentes méthodes existent également :

- la méthode Kjeldahl (distillation) ;
- les méthodes colorimétriques : à l'acide phénol disulfonique ou bien à l'acide chromotropique [HADJIDEMETRIOU, 1982] ;
- l'électrode spécifique [MILHAM et al, 1970].

Nous avons retenu la dernière car c'est de loin la plus rapide. Le protocole détaillé est aussi donné en annexe 1. Nous avons pu ainsi doser avec une électrode neuve jusqu'à 2 mg.L^{-1} de N-NO_3^- en utilisant 2 ml de solution du sol [GAUDIN et al, 1985 b]. Le problème le plus difficile posé par cette méthode est celui du vieillissement de l'électrode.

Ainsi armés de méthodes de prélèvement de la solution du sol et de dosage des différentes formes de l'azote, nous avons mené deux essais au champ, le premier avec des bougies situées à plus de 5 cm du point de placement, le second avec une seule bougie localisée à 1,5 cm de la zone d'apport de l'urée sous forme supergranule ou en bande. Comme pour la mise en évidence de l'effet SGU, la comparaison de deux géométries doit faire ressortir les particularités induites par l'apport le plus concentré.

II. EXPERIMENTATION PRELIMINAIRE

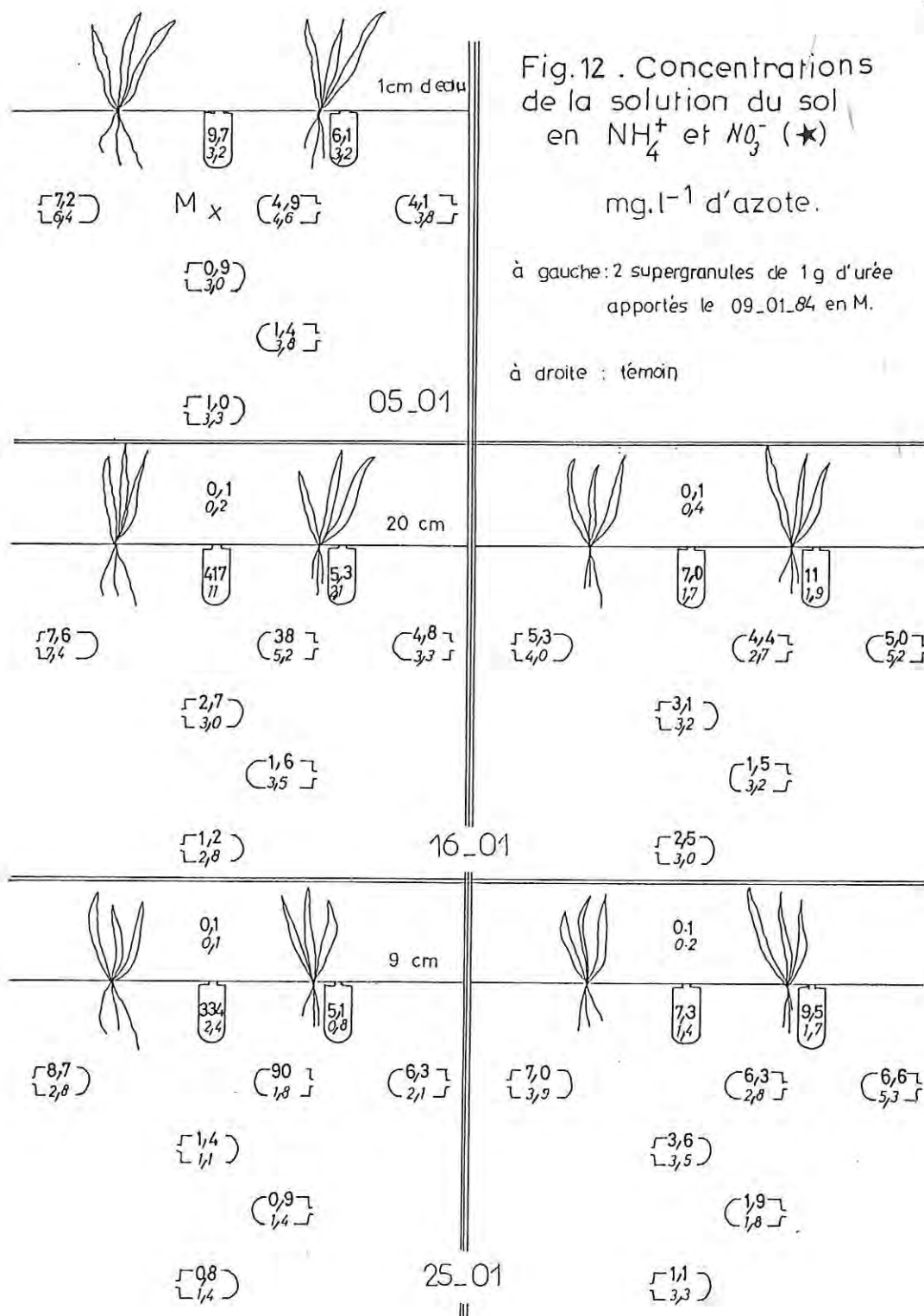
Nous avons comparé dans un essai au champ les concentrations en NH_4^+ et NO_3^- de la solution du sol sur deux traitements : témoin sans azote et placement de 2 SGU de 1 g à 10 cm de profondeur. Le dispositif de mesure consiste en 8 bougies disposées de façon concentrique autour du point d'apport de l'engrais à des distances de 6,5 cm, 14 cm et 20 cm. Il a été mis en place au moment du planage de la rizière par enlèvement puis repose des couches successives de sol. L'analyse granulométrique indique respectivement 51 % et 38 % d'argiles dans les tranches de sol 0-30 cm et 30-60 cm.

La rizière a reçu au moment de la mise en boue 90 kg P_2O_5 et 90 kg K_2O . Le riz a été planté à 3 brins suivant un écartement 20 cm x 20 cm.

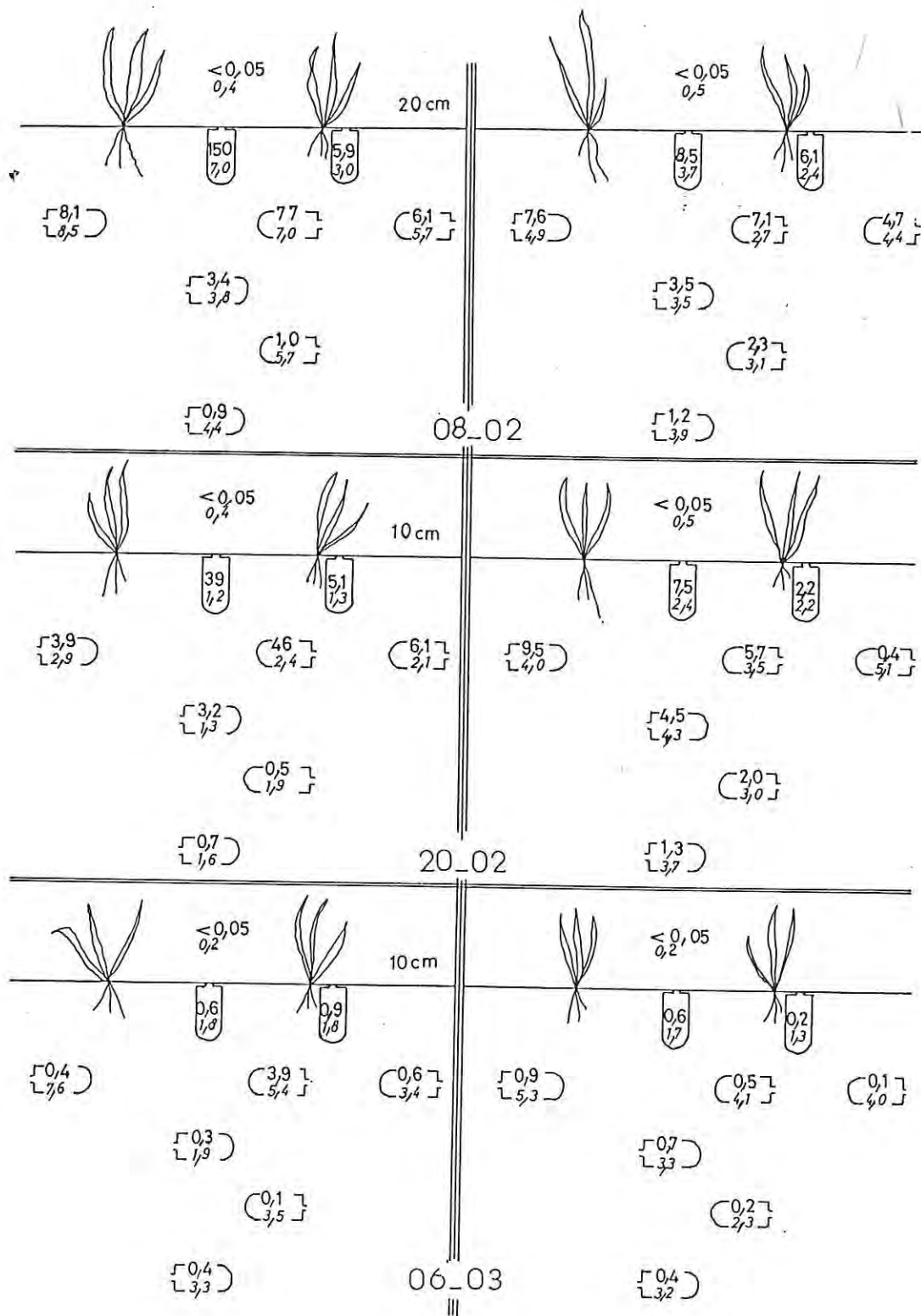
La variété utilisée est Makalioka, à cycle long d'environ 170 jours. Le repiquage a été effectué en décembre, l'apport d'urée en janvier (2 S GU entre 4 touffes, soit 58 kg N/ha). Le tallage a eu lieu en février-début mars et l'épiaison fin mars-début avril. La récolte a été faite à la mi-mai.

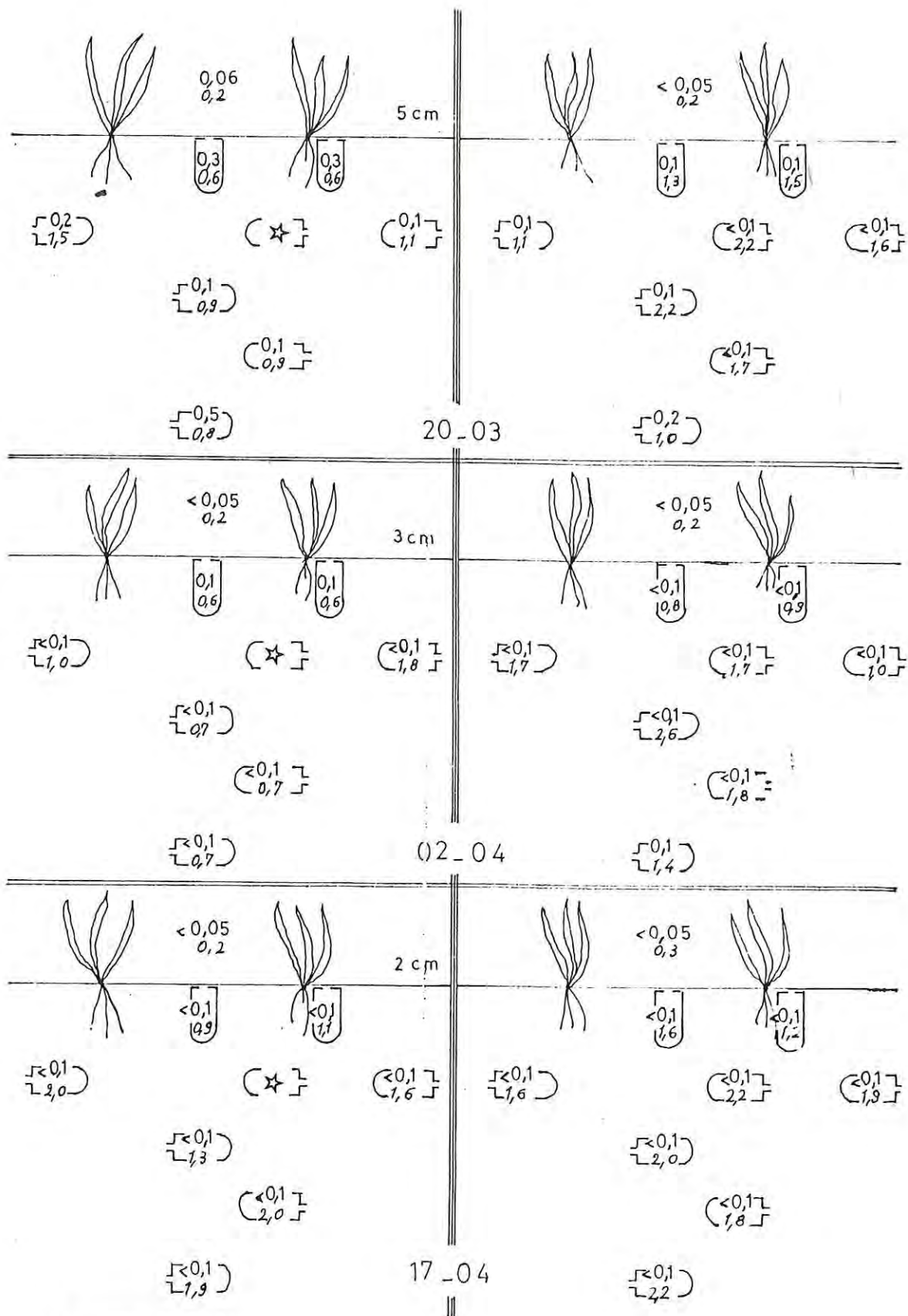
La figure 12 reprend les résultats des mesures de concentrations en NH_4^+ et NO_3^- obtenus sur une répétition représentative de chaque traitement. De ces résultats, nous tirons les renseignements suivants [GAUDIN et al, 1985 b] :

- l'urée des S G se retrouve sous forme d'ammonium et très peu ou pas du tout sous forme de nitrate. Ce dernier résultat concorde tout à fait avec des données citées par SAVANT et DE DATTA [1982] : une expérimentation menée à l'IRRI, utilisant aussi des capteurs de solution du sol n'a pas détecté de nitrate 10 cm sous le point d'apport du S GU ;
- l'augmentation de la concentration en N-NH_4^+ n'est sensible que sur les préleveurs situés à 6,5 cm du point d'apport. Ceci est conforme aux courbes d'isoconcentration en ammonium total obtenues par SAVANT et DE DATTA [1980] et par SAVANT et al [1982] qui montrent qu'en présence de riz et avec la même géométrie l'ammonium ne diffuse pas au-delà de 10-12 cm. La concentration dans la lame d'eau reste faible ($0,1 \text{ mg.L}^{-1}$) mais cette donnée est difficile à interpréter car l'eau de submersion est sans cesse renouvelée (inondation suite aux pluies presque quotidiennes).
- les concentrations ne sont pas les mêmes sur les trois préleveurs situés à 6,5 cm du point d'apport. A cela, plusieurs explications :
 - . le préleveur situé en-dessous n'est pas orienté de la même façon que le préleveur supérieur ou latéral ;
 - . la méthode d'apport qui modifie considérablement la porosité au-dessus du S GU si on ne prend soin de remettre en place le sol. Un passage en "doigt de gant" peut laisser remonter l'ammonium jusque dans la lame d'eau [CRASWELL et al, 1985] ;
 - . même si le sol est bien remis en place, le profil de porosité n'est pas homogène. SAVANT et DE DATTA [1980] ont ainsi observé sur la "Mahaas clay" de l'IRRI que la porosité descendait de 0,85 à 0,70 dans les premiers cm, qu'elle conservait cette valeur jusqu'à 12 cm puisqu'elle baissait à nouveau jusqu'à 0,50 à 18 cm. A supposer que le profil soit voisin sur notre essai, on voit tout de suite que les diffusions ascendante ou latérale sont favorisées.



★ Le nombre supérieur indique la concentration en N-NH_4^+ , celui d'en-dessous celle de N-NO_3^- .





- le prélèvement racinaire est synchrone sur les deux traitements : il n'y a pas d'effet retard sensible à 6,5 cm du point d'apport et au-delà.
- le riz consomme de préférence la forme ammonium à la forme nitrate. Ceci est lié à sa physiologie [FRIED et al, 1965 ; YOSHIDA, 1981 ; YOUNGDAHL et al, 1982].

Ces renseignements sont très intéressants mais la méthode d'étude peut être améliorée. Ainsi, le préleveur doit être situé plus près du point d'apport du SGU. Différents modes de localisation sont à envisager, sur des parcelles rizicultivées ou non. Enfin, une lacune importante est à combler : c'est le dosage de l'urée.

III. COMPARAISON DE DEUX MODES D'APPORT :

LE SUPERGRANULE D'UREE ET L'UREE EN BANDE

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats d'un essai au champ suivi pendant la saison 1984-1985. Cette expérimentation permet de comparer les niveaux de concentration en ammonium et urée au voisinage (1,5 cm) du point d'apport du SGU, ou bien de la ligne de placement de la perlurée, en présence ou en absence de plante.

Le sol présente les caractéristiques suivantes :

pH (KCl)	=	4,4
pH (H ₂ O)	=	5,3
Argiles	=	33,5 %
Limons fins	=	25,6 %
Limons grossiers	=	6,3 %
Sables fins	=	9,9 %
Sables grossiers	=	24,7 %
Matière organique	=	4,8 %

Les emplacements respectifs de l'engrais azoté, de la bougie poreuse et éventuellement du riz sont précisés sur la figure 13. L'essai comporte cinq répétitions pour chacun des traitements. Ceux-ci sont notés en lettres majuscules (T, B, G) ou minuscules (t, b, g) selon qu'ils sont rizicultivés ou non. Les lettres T et t indiquent un témoin sans azote. B et b correspondent à un apport d'urée en bande (au creux d'un sillon profond de 10 cm, puis refermé). Enfin, le placement de 2 SGU de 1 g est

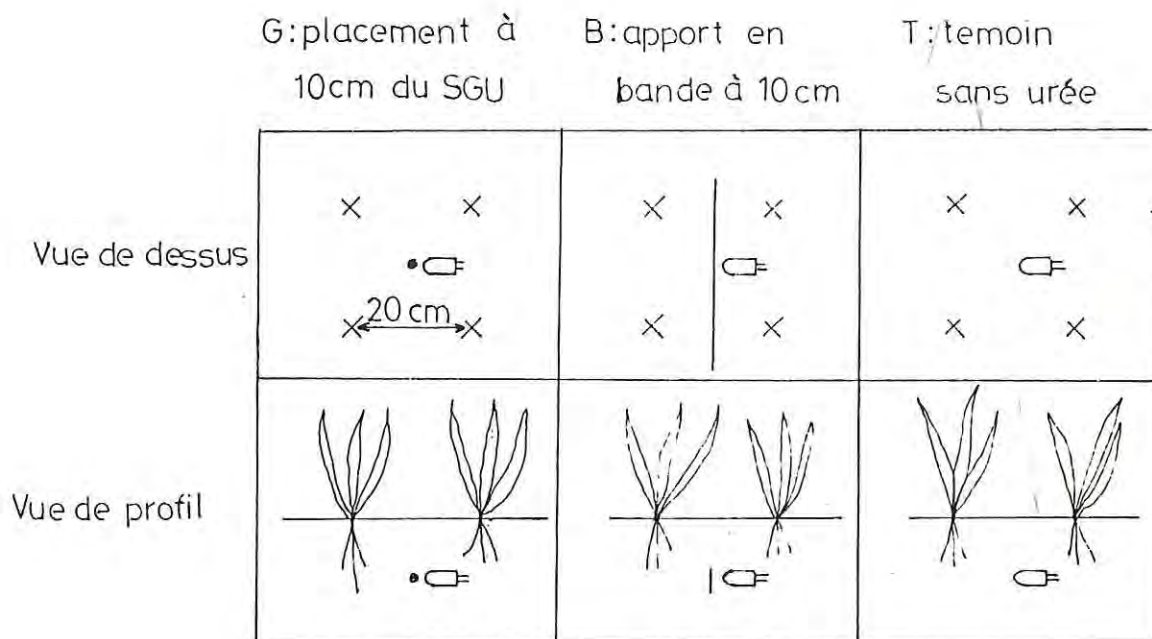


Fig.13 - Disposition du riz, de la bougie et de l'urée
(Sur les traitements g, b et t, le riz est absent)

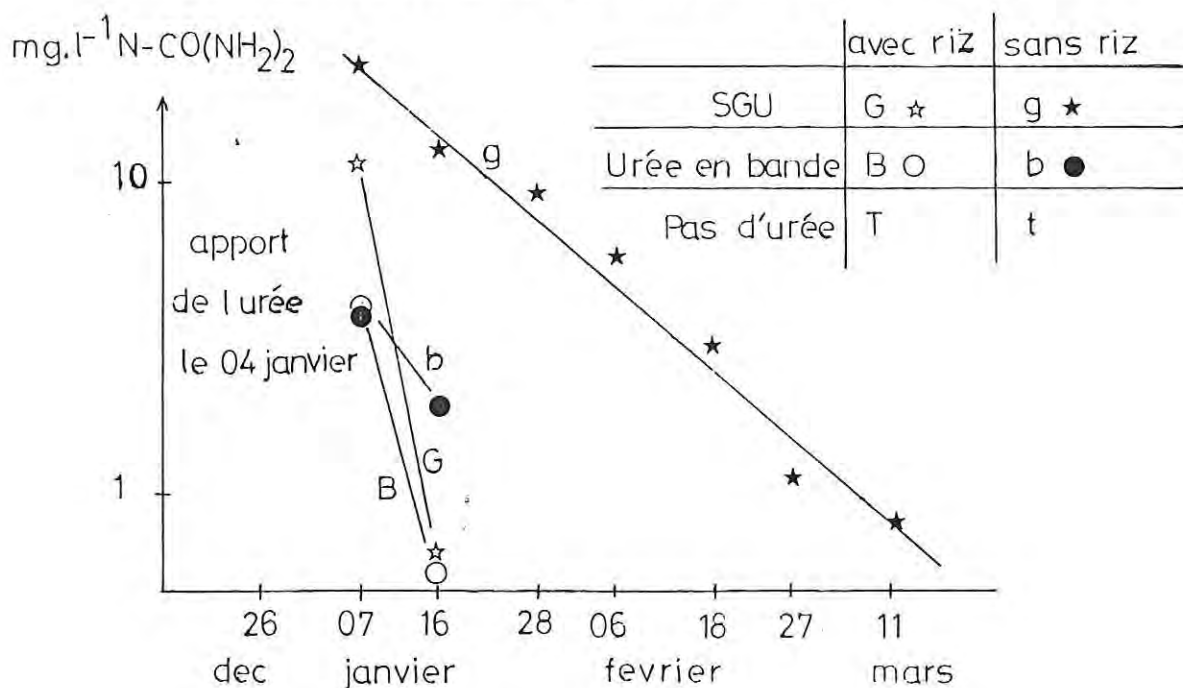


Fig.14 - Evolution de la concentration en azote uréïque de la solution prélevée avec le dispositif représenté sur la figure 13.

symbolisé par G et g. L'apport d'urée a eu lieu à la même date, soit 21 jours après mise en eau (g et b) et repiquage (G et B). Tous les traitements ont reçu 60 unités P_2O_5 et 60 unités K_2O à la mise en boue. La dose d'azote est 58 unités (g, G, b, B).

L'évolution des teneurs en urée est présentée sur la figure 14. Elle met en évidence :

- une hydrolyse rapide, favorisée par le riz ;
- un décalage entre les traitements urée en bande et supergranule, surtout sensible en l'absence de plantes.

Dans des conditions égales défavorisant l'hydrolyse (saturation du sol, IBRAHIM et al, 1984 ; conditions réduites, SAVANT et al, 1985), cet essai met en avant les rôles respectifs de la concentration en uréase (plus forte sur G et B que sur g et b : l'uréase libérée dans la rhizosphère du riz est en quantité relativement importante au moment de l'apport de l'engrais, 21 jours après repiquage ; elle s'ajoute à l'uréase du sol) et de la concentration en urée (plus forte en G et g qu'en B et b). Par rapport à G, la persistance d'urée en g deux mois après placement (alors qu'à une semaine, il reste moins de 20 mg.L^{-1} en $N-CO(NH_2)_2$ pour $1\ 000 \text{ mg.L}^{-1}$ en $N-NH_4^+$) est toutefois difficile à comprendre au vu de ces deux seuls facteurs et même de l'inhibition compétitive de l'enzyme par le substrat [KISTIAKOWSKY et SHAW, 1953 ; OVERREIN et MOE, 1967]. Elle traduit selon RACHHPAL-SINGH et NYE [1984 a] un blocage de la réaction enzymatique à la suite de la formation de composés urée-molécules organiques (sur lesquels l'uréase est inactive) ou uréase-molécules organiques, la molécule organique pouvant être l'urée (inhibition non compétitive). Dans le premier cas, les composés en question finiront toutefois par se dissocier du fait de la réaction inverse favorisée par la disparition de l'urée (ceci intervient donc plus rapidement en G qu'en g). Ils sont bien sûr extraits avec la solution du sol et se dissocient pendant le chauffage au bain-marie de 110°C qui intervient dans le dosage de l'urée.

La connaissance de ces différents processus permet de comprendre la grande variabilité des durées d'hydrolyse totale données dans la littérature : une semaine dans le cas d'un apport de SGU au riz [CRASWELL et VLEK, 1979], sept semaines dans un sol submergé non cultivé pour de l'urée en solution [DELAUNE et PATRICK, 1970],

Dans le cas particulier du placement de SGU pour le riz, la vitesse d'hydrolyse sera d'autant plus grande que l'engrais sera apporté tard (relation avec la production d'uréase) ; si c'est au moment du repiquage, l'hydrolyse totale pourra demander deux à trois semaines bien qu'au temps 4 jours, 95 % environ de l'urée soit déjà hydrolysée [GAUDIN et al, 1987 b ; voir figure 16].

L'évolution des teneurs en ammonium est présentée sur la figure 15. Elle montre l'influence de la géométrie du placement sur le niveau initial de concentration ($1\ 000\text{mg.L}^{-1}$ sur g, 100mg.L^{-1} sur b) et sur la cinétique de prélèvement par le riz. A peu près de même durée sur les deux traitements, ce prélèvement est décalé pour le supergranule. Ce phénomène, déjà observé par WETSELAAR [1985], peut être doublement interprété :

- la plante ne peut absorber l'azote dans une zone de quelques 5 cm de rayon autour du point d'apport du SGU (zone touchée par la bougie) à cause d'une toxicité de l'ammonium sensible au-dessus de 100mg.L^{-1} environ [GAUDIN et al, 1987 a]
- la plante ne prélève pas l'azote en cet endroit car elle est déjà bien alimentée à la périphérie.

De nature fondamentalement différente, ces deux mécanismes fournissent des explications plausibles à l'effet retard observé dans l'absorption racinaire. Cette ambivalence tient au dispositif expérimental qui fournit une vision globale des phénomènes de diffusion et de prélèvement racinaire alors que ceux-ci varient beaucoup à l'échelle du centimètre par suite de la localisation de l'engrais. Des observations complémentaires avec un dispositif de petits préleveurs sont donc nécessaires pour préciser le ou les mécanismes mis en jeu dans l'effet SGU. Elles devront nous éclairer au sujet de cette hypothèse séduisante, la toxicité par l'ammonium.

IV. PROBLEMATIQUE DES SUPERGRANULES D'UREE

1. L'effet retard et les composantes de la dispersion

L'essai comparatif SGU/UB montre que l'efficacité des SGU est associée à un retard dans l'absorption racinaire, sensible seulement à moins de 5 cm du point d'apport du supergranule, là où les concentrations en ammonium sont très élevées et peut-être toxiques. Des traitements plus

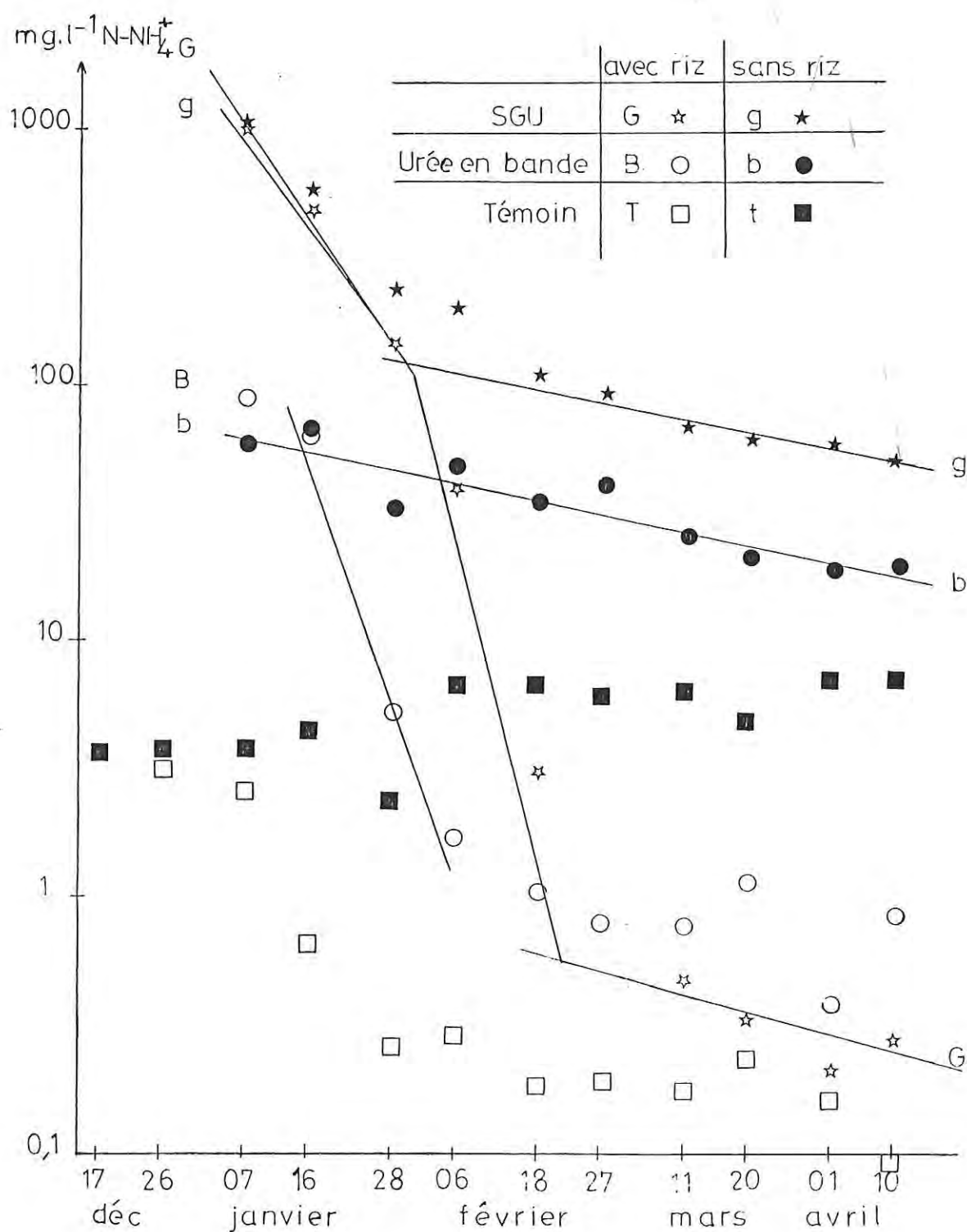


Fig.15 - Evolution de la concentration en azote ammoniacal de la solution prélevée avec le dispositif représenté sur la figure 13.

dispersés comme l'urée enfouie dans un plan à 10 cm ou en bande ne montrent pas la bonne utilisation de l'azote de l'engrais ou l'effet retard dans son absorption. Ces deux qualités sont donc spécifiques du S G U mais ne s'expriment que si le sol y est approprié.

D'un point de vue quantitatif, il convient de préciser cette relation entre effet - S G U et certaines propriétés du sol. C'est un problème de dispersion, compliqué d'un processus cinétique - l'hydrolyse de l'urée -, où sont imbriqués :

- la diffusion dans la solution du sol (urée et ammonium),
- la convection par percolation de la solution du sol (urée et ammonium),
- la dispersion mécanique. Ce phénomène joue un rôle très mineur car les vitesses mises en jeu sont faibles (au plus de l'ordre du centimètre par jour).
- l'échange d'ions ammonium entre la solution du sol et le complexe adsorbant. Celui-ci est sous la dépendance d'un facteur passé jusqu'ici sous silence, l'augmentation de pH provoquée par l'hydrolyse de l'urée.

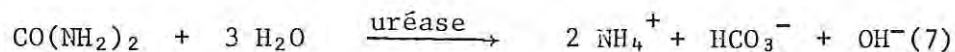
Ces différents aspects du problème ne peuvent être abordés globalement sans faire intervenir de multiples paramètres et des méthodes de calcul très sophistiquées. Ainsi, la modélisation de l'hydrolyse fait appel à quatre paramètres [RACHHPAL-SINGH et NYE, 1984 a] qui varient fortement avec le pH dont la propre dynamique est liée à l'hydrolyse (voir infra IV-2) mais aussi à la pression partielle de CO_2 et au pouvoir tampon du sol [RACHHPAL-SINGH et NYE, 1984 b]. L'autre problème sans doute plus difficile est le choix d'un système de coordonnées dans lequel on puisse représenter les différents processus : la symétrie sphérique de l'apport s'oppose au caractère privilégié de l'axe vertical, qui permet de définir les profils de porosité et de densité du sol sec (deux facteurs importants dans un problème de diffusion avec échange. Cf. Annexe 2), et direction de la percolation.

Nous reviendrons ultérieurement sur le problème de ces propriétés du sol définies selon l'axe vertical et nous allons aborder le cas de rizières non filtrantes, à profils de porosité et densité constantes. Nous sommes alors conduits à distinguer dans la mesure où l'hydrolyse est rapide (90 à 95 % en quelques jours):

- le développement de l'alcalinité en relation avec l'hydrolyse ;
- la diffusion de l'azote ammoniacal dans un milieu échangeur d'ions.

2. Le développement de l'alcalinité en relation avec l'hydrolyse

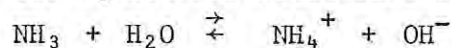
L'hydrolyse de l'urée provoque une alcalinisation locale par la réaction :



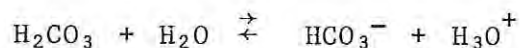
comme le montre la figure 16.

Il peut sembler vain de vouloir calculer le pH de la solution du sol lorsqu'on sait que les phénomènes de diffusion et d'hydrolyse sont simultanés. Ceci est toutefois possible si l'on considère qu'à tout instant et en tout point, le pH du sol(ou de sa solution) attaché à la concentration c en ammoniacque est celui du milieu infini de même concentration c , après l'hydrolyse totale de l'urée dont la concentration de départ était, du fait de la stoechiométrie de la réaction (7), $c/2$. Ce pH est alors déterminé par :

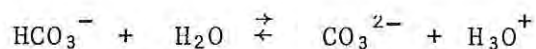
- la concentration en ammoniacque c ,
- les équilibres acide-base suivants



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,774 \times 10^{-5} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (\text{p}K_b = 4,75)$$

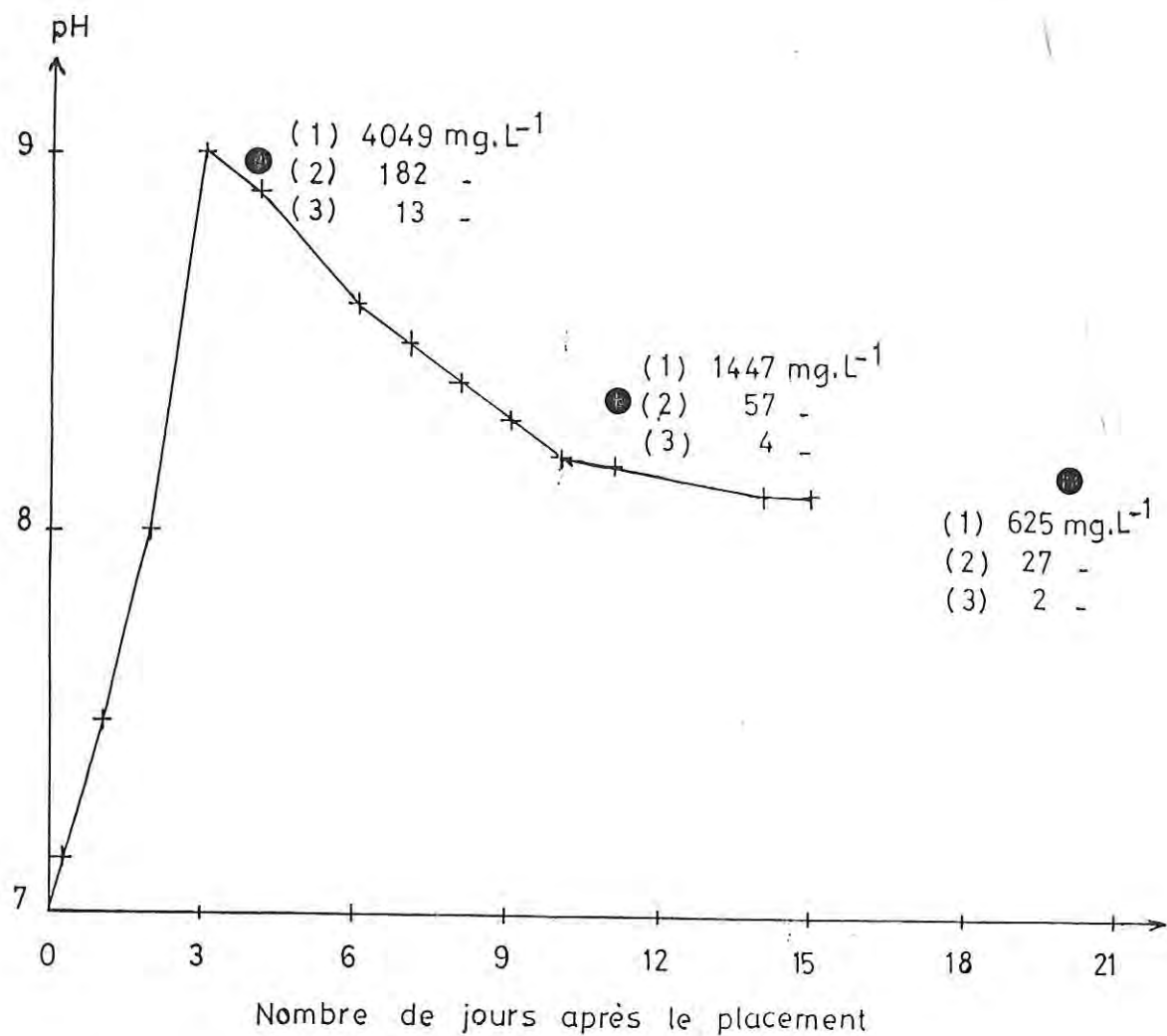


$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,30 \times 10^{-7} \quad (\text{p}K_{a1} = 6,37)$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,61 \times 10^{-11} \quad (\text{p}K_{a2} = 10,25)$$

(Les valeurs $\text{p}K_{a1}$, $\text{p}K_{a2}$, $\text{p}K_b$, K_{a1} , K_{a2} , K_b sont tirées du Handbook of Chemistry and Physics).



+ pH du sol in situ (SAVANT et al, 1983, SGU de 1g)
 ● pH de la solution du sol (GAUDIN et al, 1987b, SGU de 2g)
 (1), (2) et (3) concentrations de cette solution respectivement en azote ammoniacal, uréique et nitrique :

Fig.16 - Evolution du pH à l'endroit du placement du SGU .

La concentration de H_2CO_3 dans l'eau est donnée par la relation :

$$[H_2CO_3] = K_S \times (P_{CO_2}) \quad (8)$$

K_S étant la solubilité du CO_2 en mole/l
 (P_{CO_2}) désignant le rapport de la pression partielle de CO_2
à la pression atmosphérique

A $25^\circ C$, $K_S = 0,03736$ mole/l d'après les données de NYE [1972]. Dans l'air ambiant $P_{CO_2} = 0,0003$ atm. Dans une rizière, P_{CO_2} augmente après la mise en eau, atteint un pic de 0,2-0,8 atm à une-trois semaines puis redescend et se stabilise à 0,05-0,2 atm [PONNAMPERUNA et al, 1966 ; PONNAMPERUNA, 1972].

L'électroneutralité du milieu et la conservation de la masse pour l'azote et les carbonates s'écrivent respectivement :

$$[H_3O^+] + [NH_4^+] = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (9a)$$

$$[NH_4^+] + [NH_3] = c \quad (9b)$$

$$[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = C/2 + \Sigma [CO] \quad (9c)$$

$\Sigma [CO]$ désignant la somme des carbonates avant hydrolyse et calculée à partir de la pression de CO_2 initiale, le pH étant supposé égal à 7.

L'on peut alors pour une pression de CO_2 donnée mettre en relation la concentration en ammoniacque c et le pH final. Le tableau II ci-dessous en donne le résultat

P_{CO_2} pH	0,05	0,20	0,80
8	308	1 204	4 788
9	1 288	5 152	20 356

Tableau II - Relation entre la concentration en azote ammoniacal ($mg.L^{-1}$) et le pH pour différentes valeurs de la pression partielle de CO_2 initiale.

Dans cette approche, les paramètres P_{CO_2} et c jouent un rôle tout aussi important dans la détermination du pH. Ceci mérite d'être souligné car l'on s'aperçoit que la valeur médiane de P_{CO_2} observée en rizière par PONNAMPERUNA, $P_{CO_2} = 0,20$ atm, est celle qui donne des concentrations théoriques les plus proches des données expérimentales portées sur la figure 16.

Une autre conséquence importante de cette approche est que le pH ne peut dépasser 9,25 par suite du tampon NH_4^+/NH_3 . Le maximum de pH observé est 9.

En se basant sur ces deux critères, l'on peut donc retenir l'hypothèse d'une relation déterminante entre le pH et la concentration en ammoniacale. Dans le cas du placement du SGU (ou de tout autre mode d'apport localisé), ceci est valable indépendamment du temps ou de la position par rapport au point d'apport, que l'hydrolyse soit totale ou partielle. En fait, c'est admettre un équilibre local de l'ammoniacale.

3. La diffusion de l'ammoniacale dans un milieu échangeur d'ions

La concentration c en ammoniacale vérifie, dans le cas d'une symétrie sphérique et en supposant constant le coefficient de diffusion D de l'ammoniacale, l'équation différentielle suivante :

$$\left(1 + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial c}\right) \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial^2 (rc)}{\partial r^2} \quad (10)$$

r : distance au point d'apport du SGU

t : temps

S : quantité d'ammoniacale adsorbée

ρ : densité apparente du sol sec

θ : humidité volumique

Cette équation est la forme simplifiée de l'équation de diffusion écrite en coordonnées sphériques (voir annexe 2).

Pour résoudre cette équation, il faut connaître :

- les conditions aux limites, essentiellement la source ;
- la relation $S(c)$: c'est l'isotherme d'adsorption.

Ces deux problèmes feront l'objet des troisième et quatrième parties de cette étude. Une fois résolus, nous comparerons les valeurs théoriques $c(r,t)$ à des valeurs expérimentales $c(r_j, t_i)$ mesurées sur de petits volumes de solution du sol prélevés à l'aide de micro-bougies. Une autre approche serait de tracer comme SAVANT et al [1980 ; 1982] les courbes d'isoconcentration en ammonium construites à partir des mesures de teneur en ammonium échangeable de petites portions de sol. Il suffirait alors d'observer la superposition des courbes expérimentales et des courbes théoriques de $\theta c + \rho S$. Cette méthode est trop lourde :

- elle est destructive : le nombre d'échantillons à analyser est proportionnel au nombre de dates d'observation ;
- pour une seule date et une répétition, le nombre d'échantillons est 60 si l'on reprend la géométrie de SAVANT : cinq carottes verticales sur la diagonale du carré des quatre touffes de riz ; carotte de 5 cm de diamètre et 24 cm de longueur, découpée en douze tranches de 2 cm ;
- elle fait appel à une méthode de calcul relativement longue développée par GASSER et ROSS [1975] pour représenter graphiquement la distribution de l'azote après injection d'ammoniaque en ligne sous prairie (voir figure 17).

Cependant nous allons utiliser les résultats de SAVANT pour tester un modèle mathématique très simple de la diffusion de l'azote à partir du S G U. Ce modèle sera par la suite amélioré pour tenir compte de l'échange d'ions ammonium entre le sol et sa solution, dans les conditions de pH engendrées par l'hydrolyse rapide de l'urée.

96	1790	3340	2680	353	8
14	386	2070	1470	138	10
5	34	51	27	12	6
9	12	10	12	12	8
6	19	12	9	12	7
7	10	13	10	10	6

3,96	6,50	7,05	6,85	5,10	1,81
2,29	5,17	6,63	6,33	4,28	2,00
1,40	3,06	3,42	2,86	2,16	1,56
1,91	2,16	2,00	2,16	2,16	1,81
1,56	2,56	2,16	1,91	2,16	1,69
1,69	2,00	2,23	2,00	2,00	1,56

a. Données brutes de concentration après découpe du sol

b. $2 \times$ logarithme décimal

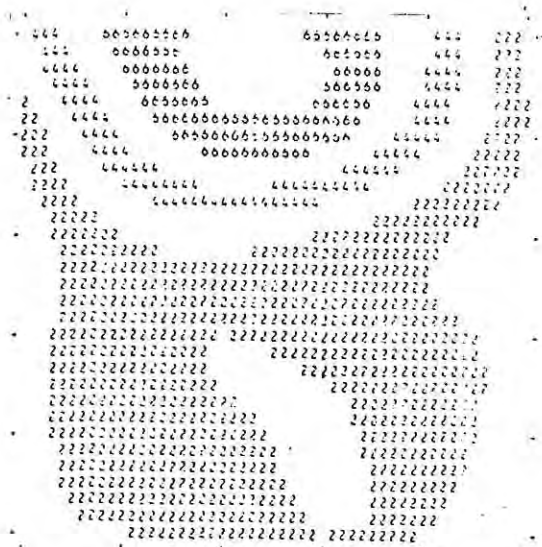
c. Interpolation cubique (ou quadratique au bord)

Soient y_1, y_2, y_3 et y_4 , les valeurs connues aux points $X-d, X, X+d$ et $X+2d$, alors la valeur à $X+hd$ ($0 < h < 1$) est donnée par :

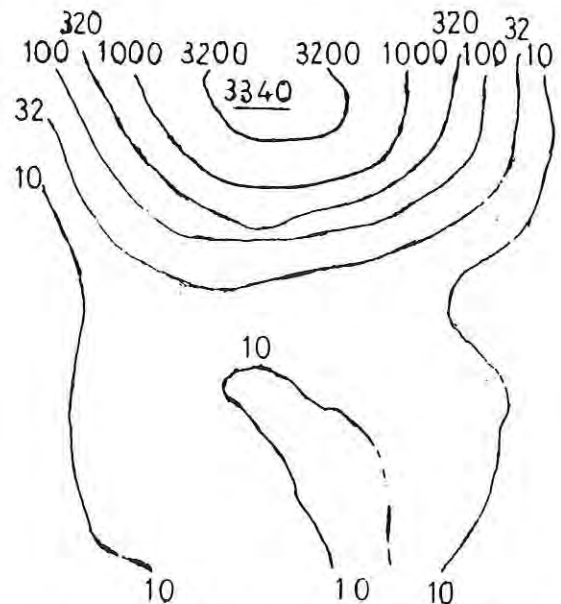
$$\frac{1}{2} [hy_3 + (1-h)y_2] [2 + h(1-h)] - \frac{1}{6} [h(1-h)] [(1+h)y_4 + (2-h)y_1]$$

Si par exemple y_4 n'est pas disponible (au bord), elle est donnée par :

$$y_2 + \frac{1}{2} h(y_3 - y_1) + \frac{1}{2} h^2 (y_1 + y_3 - 2y_2)$$



d. Impression des parties entières paires.



e. Traçé des courbes d'isoconcentration.

Fig.17. Méthode d'obtention des courbes d'isoconcentration

Exemple numérique repris de GASSER et ROSS (1975)

- C H A P I T R E I I I -

DEVELOPPEMENT D'UN MODELE MATHEMATIQUE
ET APPLICATION

- I - Modélisation de la source
- II - Solution analytique de l'équation de diffusion
 - 1. L'équation de diffusion
 - 2. Sa solution pour une source ponctuelle
 - 3. Sa solution pour une source sphérique
- III - Applications
 - 1. Publication de SAVANT et al, 1983
 - 2. Expérience avec le complexe adsorbant saturé en K^+
 - a - Le dispositif expérimental
 - b - Résultats et discussions
 - 3. Conclusion

- C H A P I T R E I I I -

DEVELOPPEMENT D'UN MODELE MATHEMATIQUE ET APPLICATION

I. MODELISATION DE LA SOURCE

Le SGU placé dans le sol d'une rizière se dissout très rapidement : en une demi-heure d'après SAVANT et al [1983]. Une expérimentation au champ menée par DUPUY et al (soumis à publication) et comparant les effets d'une solution d'urée à 5 %, d'un SGU et de l'urée en bande respectivement injectée, placée et épandue à deux niveaux de profondeur (1 et 10 cm) a montré que la solution et le SGU à 10 cm ne donnaient pas des résultats significativement différents pour le tallage, le rendement (Fig. 18) et la quantité d'azote exportée.

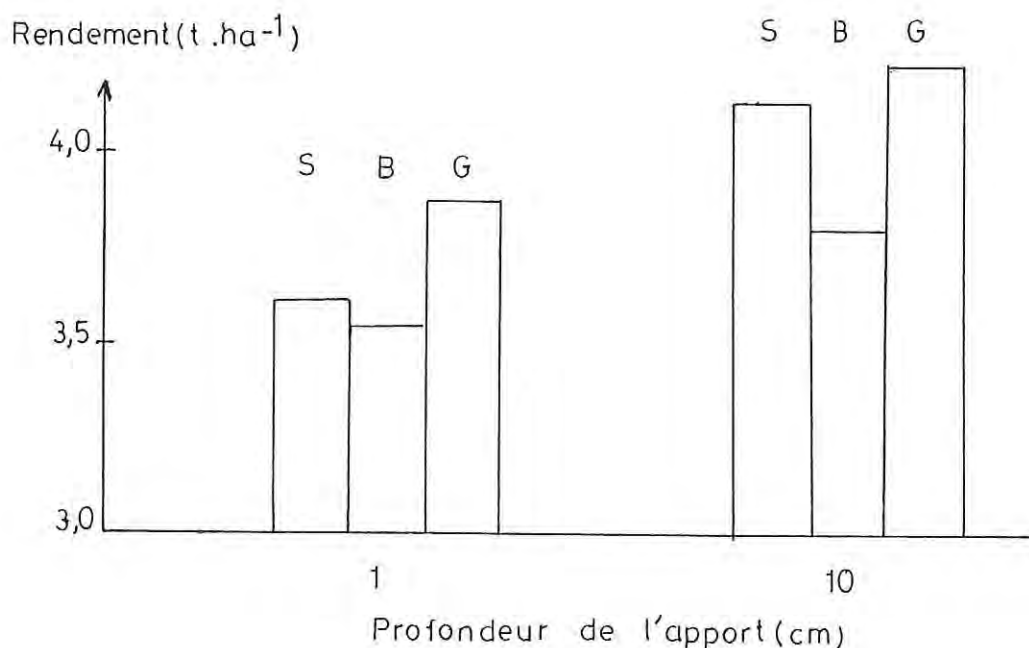


Fig.18 _ Effet de la forme et de la profondeur de l'apport sur le rendement (NPK = 29_90_90) .

S:solution d'urée a 5% B:urée en bande G:supergranule d'urée

La solution injectée étant à 5 %, le volume utilisé était donc 20 cm^3 , contenu d'une sphère de 1,68 cm de rayon. Si l'on suppose qu'il n'y a aucune modification de la porosité du sol au moment de l'apport et que celui-ci déplace toute la solution du sol, la sphère de placement a un rayon de 2,12 cm dans le cas $\theta = 0,50$. Enfin s'il y a seulement déplacement de 10 % de la solution, le rayon vaut 3,63 cm. Ainsi, l'injection de la solution en profondeur assure-t-elle un assez bon placement de l'urée.

Il est possible de faire un autre calcul à partir de la concentration à saturation d'une solution d'urée. Un litre d'eau peut seulement dissoudre 659 g d'urée à 30°C [STEPHEN et STEPHEN, 1964 d'après JARREL et BOERSMA, 1980] ; ceci correspond à une sphère de 0,71 cm de rayon pour 1 g d'urée. Dans les mêmes conditions que précédemment, nous obtenons des rayons de 0,90 cm et 1,54 cm. L'écart entre les deux cas de figure est donc important d'un point de vue quantitatif mais assure qualitativement à peu près la même localisation de l'engrais.

Nous pousserons ce raisonnement jusqu'au bout en considérant que le SGU peut être considéré comme une source ponctuelle ou bien sphérique de concentration uniforme. Cette source est bien sûr instantanée. Deux résultats déjà exposés :

- la rapidité de l'hydrolyse (Cf. Fig. 14 et 16)
- la stabilité de l'ammonium (Cf. Fig. 12 et 16)

nous amènent par ailleurs à faire l'hypothèse que la source d'engrais peut être représentée par une source d'ammonium ponctuelle ou bien sphérique de concentration uniforme.

II. SOLUTION ANALYTIQUE DE L'EQUATION DE DIFFUSION

1. L'équation de diffusion

Ainsi que nous l'avons précisé au chapitre précédent en IV-1, nous ne considérons pour le moment que le cas de rizières non filtrantes à profils de porosité et densité du sol sec constantes.

Si l'on néglige l'échange d'ions ammonium entre le sol et sa solution, l'équation (10) se simplifie :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial^2 (rc)}{\partial r^2} \quad (11)$$

La concentration c désigne ici la concentration en azote ammoniacal du sol humide, c'est-à-dire celle du sol saturé d'eau. Pour éviter toute confusion, nous utiliserons pour unité de cette concentration le mg.dm^{-3} alors que le mg.L^{-1} sera réservé à la solution du sol.

Le coefficient de diffusion de l'ammonium dans le sol, D , est pris constant.

Les lettres r et t symbolisent respectivement la distance au point d'apport du SGU et le temps.

L'équation (11) présente des solutions liées aux conditions initiales et aux conditions aux limites [CRANK, 1975].

2. Sa solution pour une source ponctuelle

Dans le cas où ne préexistait pas d'ammonium dans le milieu, la solution s'écrit :

$$c(r,t) = \frac{M}{8 (\pi D t)^{3/2}} e^{-r^2/4 D t} \quad (12 a)$$

M , masse de la source

3. Sa solution pour une source sphérique

Avec la même condition aux limites, la solution est :

$$c(r,t) = \frac{1}{2} c_0 \left\{ \operatorname{erf} \frac{a+r}{2 \sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{a-r}{2 \sqrt{Dt}} \right\} - \frac{c_0}{r} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \left\{ \exp \left[-\frac{(a-r)^2}{4 Dt} \right] - \exp \left[-\frac{(a+r)^2}{4 Dt} \right] \right\} \quad (12 b)$$

avec a et c_0 , rayon et concentration de la source et où erf désigne la fonction erreur :

$$\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-\eta^2) d\eta$$

qui ne peut être exprimée analytiquement mais vérifie les propriétés suivantes :

$$\operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf} x$$

$$\operatorname{erf}(0) = 0$$

$$\operatorname{erf}(\infty) = 1$$

Elle est tabulée dans de nombreux ouvrages ; nous avons utilisé les données fournies par BERYLAND et al [1962] qui sont très précises (tables donnant pour x variant de 0,01 à 3,00 des résultats à 6 chiffres significatifs).

III. APPLICATIONS

1. Publication de SAVANT et al [1983]

Les solutions précédentes permettent de tracer des courbes d'isoconcentration en N-NH_4^+ à comparer à celles obtenues par SAVANT et DE DATTA [1980], ou bien SAVANT et al [1982]. Or, les premières ont été reprises par SAVANT et al [1983] dans leur article de synthèse sur l'emploi des SGU en rizières, mais sous un format plus grand. C'est donc cette dernière présentation que nous avons retenue.

Pour ajuster le modèle aux résultats expérimentaux, nous sommes confrontés à un problème difficile, le choix des constantes :

- pour le modèle à source ponctuelle, le coefficient de diffusion ;
- pour le modèle à source sphérique, ce même coefficient et le rayon de la source.

Dans ce dernier cas, la solution de l'équation de diffusion peut également s'écrire en fonction des quantités sans dimension :

$$\alpha = \left(\frac{Dt}{a^2}\right)^{1/2}$$

$$\beta = \frac{r}{a}$$

$$c = \frac{1}{2} c_0 \left\{ \operatorname{erf} \frac{1+\beta}{2\alpha} + \operatorname{erf} \frac{1-\beta}{2\alpha} \right\} - \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \frac{\alpha}{\beta} \left\{ \exp \left[-\frac{(1-\beta)^2}{2\alpha} \right] - \exp \left[-\frac{(1+\beta)^2}{2\alpha} \right] \right\} \quad (12 c)$$

Nous sommes donc conduits pour des raisons de simplification à travailler avec ces paramètres α et β .

Dans les deux modèles, l'ajustement sera fait sur la concentration observée par SAVANT au point d'apport des SGU, 14 jours après leur mise en place soit $1\,836\text{ mg.dm}^{-3}$ en N-NH_4^+ . Cette condition particulière permet de calculer directement la constante de diffusion dans le premier modèle.

Dans l'autre, il y a toujours un couple de paramètres indépendants (α, β) ou bien (D, a) ; il faut donc une condition supplémentaire pour résoudre le problème. Nous avons essayé deux valeurs particulières du coefficient α au temps 14 jours : $\alpha = 0,75$; $\alpha = 1,5$. Le choix de ces valeurs résulte d'un compromis entre des valeurs acceptables de D et de a et d'une simplification du calcul numérique liée à l'emploi de deux valeurs de α double l'une de l'autre (ceci est dû au fait que les temps d'observation de SAVANT : 14 j, 28 j et 56 j présentent entre eux une relation similaire).

Enfin, rappelons que la quantité d'azote de la source, $0,933\text{ g N-NH}_4^+$ pour un SGU de 2 g, apparaît soit par l'intermédiaire de M dans le premier modèle, soit par la condition $\frac{4}{3} \pi a^3 c_0 = M$ imposée à c_0 dans le second modèle.

Les conditions précédentes donnent respectivement pour les deux modèles :

- source ponctuelle :

$$D = 0,361\text{ cm}^2/\text{jour}$$

- source sphérique

$$1) \quad D = 0,303\text{ cm}^2/\text{jour}$$

$$a = 2,745\text{ cm}$$

$$2) \quad D = 0,345\text{ cm}^2/\text{jour}$$

$$a = 1,466\text{ cm}$$

Nous avons essayé aussi une valeur $\alpha = 3,0$ mais elle donne :

$$D = 0,357\text{ cm}^2/\text{jour}$$

$$a = 0,745\text{ cm}$$

Cette dernière valeur est incompatible avec le calcul effectué à partir de l'hypothèse de la saturation en urée au niveau de la source (volume sphérique de 0,89 cm de rayon pour 2 g d'urée).

En utilisant les constantes précédentes, nous pouvons tracer les courbes d'isoconcentration. Le résultat original de SAVANT est repris dans la figure 19. Les cercles d'isoconcentration obtenus avec le modèle à source ponctuelle sont présentés dans la figure 20. Enfin, les figures 20a et 20b correspondent aux deux valeurs de α dans le modèle à source sphérique.

Avant de discuter de ces résultats, il faut noter que les modèles utilisés ne prennent pas en compte le niveau initial de la concentration en ammonium, ni ses variations dans l'espace. Dans la mesure où il n'y a pas enfouissement ou apport superficiel de matière organique ou d'engrais minéral azoté, nous pouvons considérer que le sol de la rizière présente avant le placement du SGU une distribution de la concentration en ammonium qui joue un rôle très mineur dans la diffusion (voir à cet égard les données du 05-01 sur la figure 12). Par contre, l'existence de cette distribution initiale et le phénomène de minéralisation ont une influence certaine à la périphérie (courbes d'isoconcentration 32, 16 et 8 mg.dm⁻³).

Plusieurs remarques s'imposent au vu des figures 19, 20 et 21 :

- les courbes expérimentales de SAVANT présentent un léger décalage vers le bas comparativement aux autres ;
- les courbes des différents modèles cadrent bien à celles de SAVANT au temps $t = 14$ jours puis s'en décrochent progressivement ;
- ce décrochage est d'autant plus sensible que la source est plus petite.

Le premier point est dû au mouvement de convection vers le bas [SAVANT et al, 1983] dont ne tiennent pas compte les différents modèles.

La bonne superposition des différentes figures au temps $t = 14$ jours montre que notre approche est cohérente et qu'elle a pour paramètre essentiel le coefficient de diffusion de l'ammonium (respectivement 0,303-0,345 et 0,361 cm²/jour). On peut d'ailleurs noter, même si ce n'est qu'une coïncidence, que RAO et JESSUP [1984] retiennent 0,36 cm²/jour dans leur modèle de la dynamique de l'azote en sols de rizières.

Sol nu, SGU de 2g placé au temps initial à 10 de profondeur

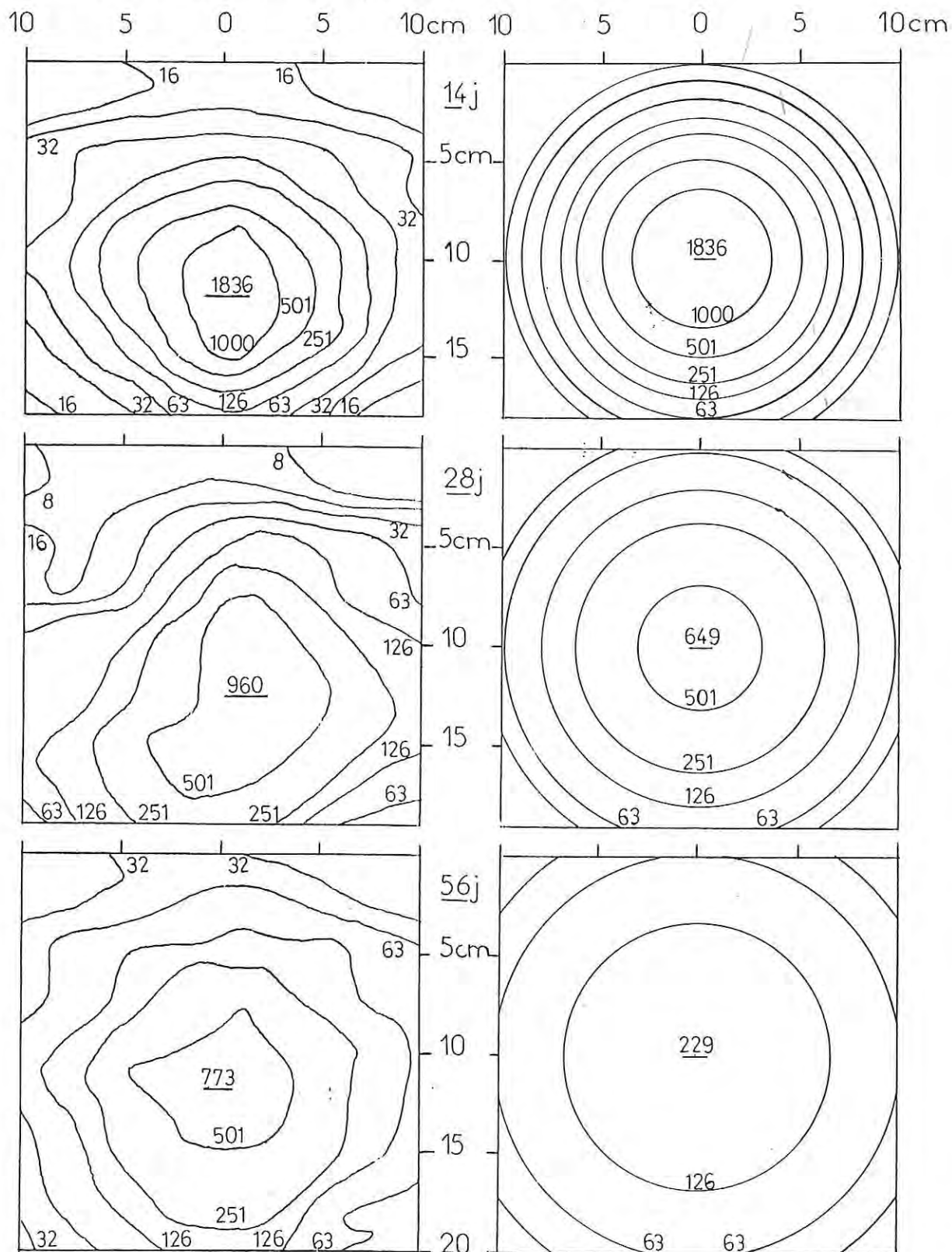


Fig.19_Résultat de SAVANT
Courbes expérimentales d'isoconcentration en $N.NH_4^+$ ($mg.dm^{-3}$)

Fig.20_Modele à source ponctuelle.
Cercles d'isoconcentration

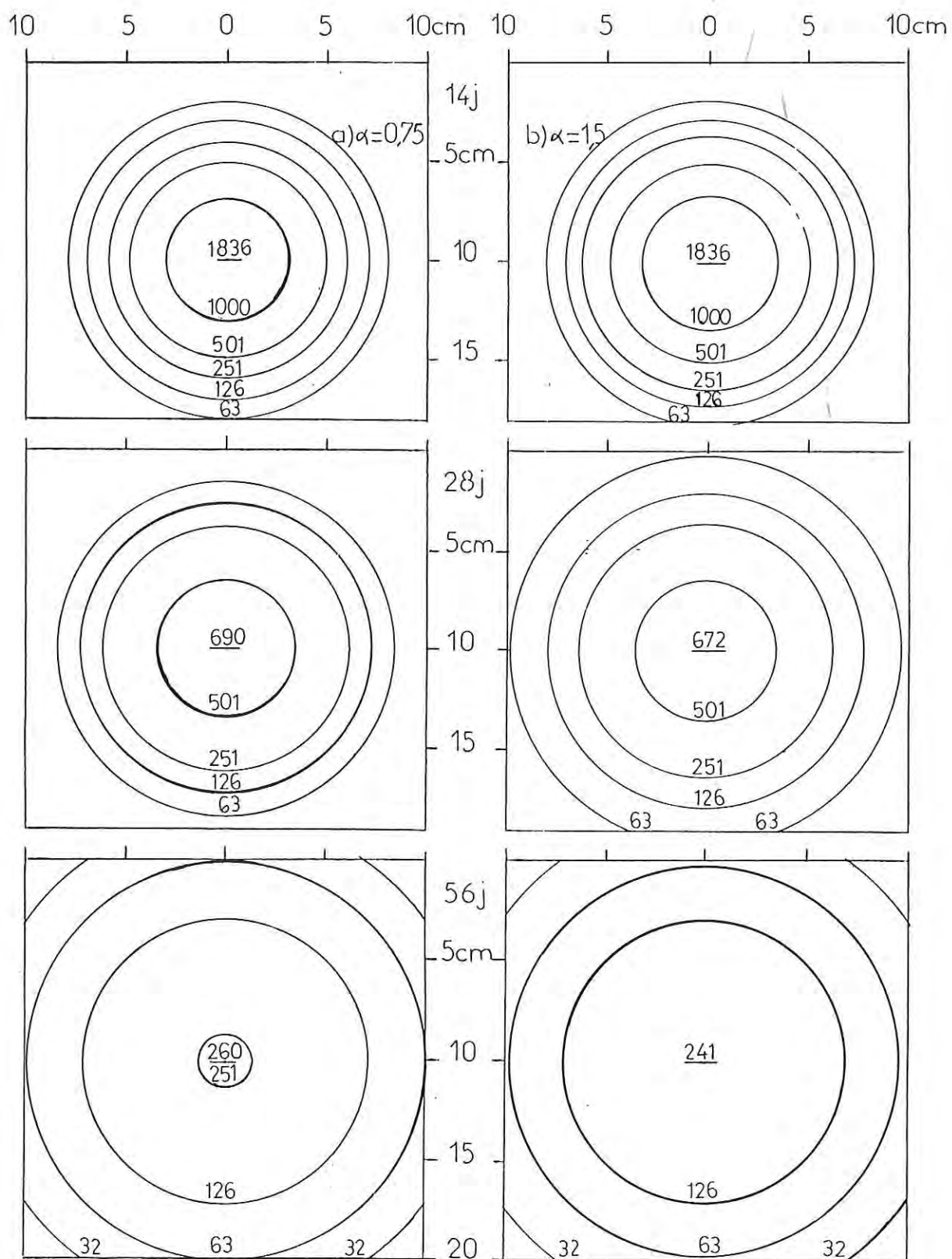


Fig. 21a et 21 b - Modele à source sphérique
Cercles d'isoconcentration en $N-NH_4^+$ ($mg \cdot dm^{-3}$)

Le décalage observé par la suite est surtout sensible au point d'apport et à son voisinage. A titre d'exemple, les courbes d'isoconcentration 501 et 251 mg.dm^{-3} n'apparaissent que sur la figure 19. C'est donc que le transfert de masse est en réalité moins rapide que prévu par les différents modèles, et qu'il n'est pas complètement décrit par la seule approche de la diffusion (ou alors, il faudrait utiliser un coefficient de diffusion variable !).

Enfin, même si au point d'apport les modèles donnent des concentrations d'autant plus faibles ($229 < 241 < 260 \text{ mg.dm}^{-3}$ à 56 jours) que la source est plus petite, les courbes d'isoconcentration périphériques 126, 63 et 32 mg.dm^{-3} se superposent assez bien. L'écart entre les différents modèles est modeste comparé à leur écart avec les résultats de SAVANT (773 mg.dm^{-3} au point d'apport par exemple). Aussi, dans un souci de simplification du traitement mathématique, seul le cas de la source ponctuelle sera étudié par la suite.

Le ralentissement dans le transfert de masse a vraisemblablement pour origine l'échange d'ions ammonium entre le sol et sa solution. Cette hypothèse est a priori facile à vérifier lorsqu'on sait que l'ammonium échangeable est celui qui peut être extrait par une solution de KCl, N ou 2 N [BREMNER, 1965]. Nous avons utilisé ce protocole mais sans séparer le sol de sa solution.

2. Expérience avec le complexe adsorbant saturé en K^+

a - Le dispositif expérimental

Nous avons observé avec des micro-préleveurs les distributions des formes uréïque, ammoniacale et nitrique de l'azote après apport d'un S GU de 2 g en présence ou non de cation K^+ en excès.

Deux containers métalliques (\emptyset 35 cm ; hauteur 40 cm) sont remplis jusqu'à 30 cm d'un sol de rizière provenant de la région d'Arivonimamo. La terre a été préalablement séchée et tamisée à 2 mm ; sa texture est argileuse à limono-argileuse (voir analyse détaillée au chapitre IV, en I). Selon le traitement, de l'eau déminéralisée ou bien une solution normale de chlorure de potassium sont ajoutées jusqu'à saturation puis submersion du sol par une lame d'eau de 1 cm environ. La densité apparente du sol sec et l'humidité volumique après la mise en place sont respectivement voisines de 1 et 0,60.

Le SGU et les préleveurs sont disposés dans un plan horizontal à 15 cm de profondeur conformément à la figure 22. Les bougies sont placées concentriquement par groupes de 3 à des distances de 5 cm (A_1, A_2, A_3), 10 cm (B_1, B_2, B_3) et 15 cm (C_1, C_2, C_3) du SGU. Une dixième bougie plus petite que les précédentes et guidée par une canne de verre est placée 4,5 cm au-dessus du SGU. Au premier prélèvement, elle est descendue de 5 cm en vue d'occuper le point d'apport du SGU. Les prélèvements se font aux temps caractéristiques 14 jours, 28 jours et 56 jours. L'incubation se fait à une température constante de 25°C et la minéralisation est suivie sur deux témoins sans SGU.

b - Résultats et discussions

Les résultats des mesures de concentration en $N-NH_4^+$ et $N-CO(NH_2)_2$ de la solution du sol sont indiqués dans le tableau III. Un contrôle à l'électrode spécifique sur le traitement sans KCl (pas d'interférence) a montré que les teneurs en nitrates ne dépassaient pas quelques $mg.L^{-1}$.

Les teneurs élevées en urée sur le traitement KCl traduisent une inhibition de l'hydrolyse par le sel dissous [KUMAR et WAGENET, 1985]. Sur le traitement sans KCl, l'hydrolyse au point d'apport est à peu près aussi rapide qu'au champ (Cf. figure 16) ; la présence d'azote uréique à 5 cm du point d'apport au temps 28 jours s'explique par la formation de composés urée-molécules organiques, lesquels empêchent l'hydrolyse de l'urée ainsi bloquée et diffusent avec l'ensemble de l'azote.

Pour mettre en évidence a contrario le rôle de l'échange d'ions ammonium entre la matrice solide du sol et sa solution, nous devrions comparer la distribution de la concentration en ammonium sur le traitement KCl N à sa distribution théorique (équation 12 a). Etant donné que l'hydrolyse de l'urée est loin d'être totale sur ce traitement, nous sommes conduits à remplacer la concentration en ammonium par celle de l'azote échangeable, entendant par là la somme des concentrations en azote ammoniacal et uréique. Enfin, pour que les unités soient homogènes, cette dernière (en $mg.L^{-1}$) sera multipliée par l'humidité volumique ; la concentration ainsi obtenue est celle du sol humide (en $mg.dm^{-3}$).

Au point d'apport ($r = 0$), l'expression de la concentration (12 a) se simplifie :

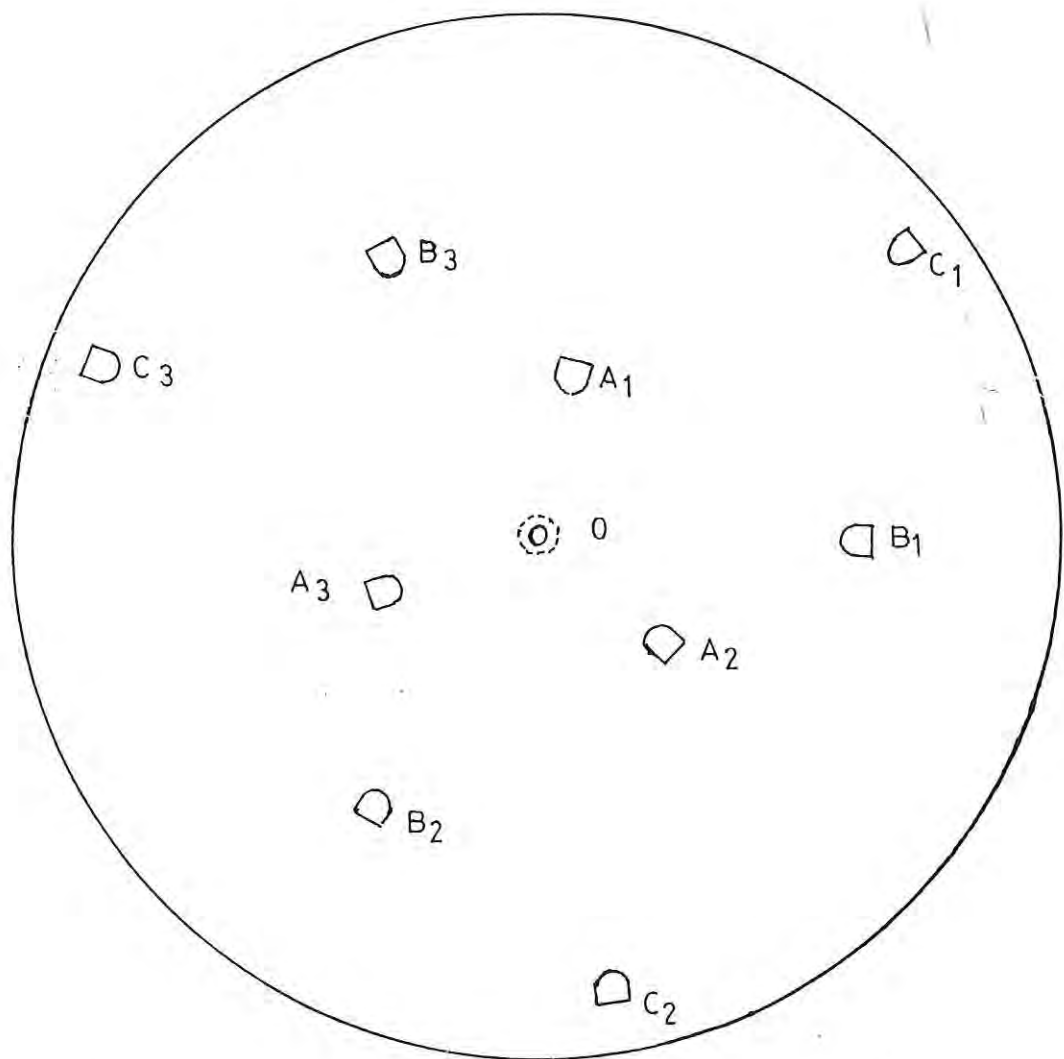


Fig.22 _ Répartition des dix micro-préleveurs dans un plan horizontal à 15cm de profondeur .

_ Echelle 1/3

_ Seule la zone active des préleveurs est représentée

_ Le cercle central en pointillé indique le SGU de 2g.

_ Le cercle central en trait plein représente vu en coupe le préleveur descendu au temps 14 jours au point d'apport du SGU . Vu de profil , il se présente ainsi :



Temps	Bougie	Traitement KCl N			Traitement sans KCl		
		N-NH ₄ ⁺	N-CO(NH ₂) ₂	Σ	N-NH ₄ ⁺	N-CO(NH ₂) ₂	Σ
14 jours	O	138	1 512	1 650	992	46	1 038
	A ₁	69	188	257	36	3	39
	A ₂	92	383	475	156	6	162
	A ₃	85	280	365	39	-	39
	B ₁	51	21	72	4	-	4
	B ₂	37	16	53	3	-	3
	B ₃	24	3	27	4	-	4
	C ₁	14	-	14	3	-	3
	C ₂	17	-	17	3	-	3
	C ₃	15	-	15	3	-	3
	T	9		9	8		8
28 jours	O	217	362	579	372	11	383
	A ₁	121	84	205	65	18	83
	A ₂	163	167	330	148	19	167
	A ₃	158	133	291	70	23	93
	B ₁	93	15	108	8	-	8
	B ₂	81	22	103	8	-	8
	B ₃	57	4	61	6	-	6
	C ₁	29	4	33	5	-	5
	C ₂	37	9	46	6	-	6
	C ₃	38	8	46	5	-	5
	T	27		27	5		5
56 jours	O	196	11	207	163	2	165
	A ₁	94	-	94	65	-	65
	A ₂	133	2	135	90	-	90
	A ₃	121	3	124	65	-	65
	B ₁	87	-	87	22	-	22
	B ₂	82	2	84	18	-	18
	B ₃	99	-	99	12	-	12
	C ₁	55	-	55	10	-	10
	C ₂	56	-	56	12	-	12
	C ₃	49	-	49	12	-	12
	T	34		34	9		9

Tableau III - Résultats des mesures des concentrations de la solution du sol (mg.L⁻¹).

$$c(r=0) = c_0 = \frac{M}{8 (\pi D t)^{3/2}} \quad (13 a)$$

et donne sous forme de développement logarithmique :

$$\begin{aligned} \log c_0 = \log M - \log 8 - \frac{3}{2} \log \pi \\ - \frac{3}{2} \log D - \frac{3}{2} \log t \end{aligned} \quad (13 b)$$

Le graphe $\log c_0 / \log t$ doit donc présenter une pente égale à $-\frac{3}{2}$ ce qui est vérifié (Fig. 23). Enfin le coefficient de diffusion est calculé par la formule 13 b en y entrant les valeurs moyennes de $\log c_0$ et de $\log t$. C'est un coefficient global de diffusion de l'azote (ammonium + urée) dans le milieu.

La distribution théorique de la concentration en azote peut alors être calculée en tout point grâce à (12 a) et mise en rapport avec les distributions observées sur les deux traitements (Tableau IV).

→ comparaison de la distribution théorique et de la distribution observée sur le traitement KCl N.

Des différences apparaissent selon la position des préleveurs.

- . au point d'apport, les concentrations sont presque identiques ; ceci est relié à la qualité de la régression $\log c_0 / \log t$ (coefficient de corrélation = 1,000) avec notamment une pente expérimentale très proche de la pente théorique. Ceci confirme donc que la source peut être considérée comme ponctuelle et que la diffusion est de symétrie sphérique.
- . en position A et B correspondant respectivement à des distances de 5 cm et 10 cm entre le bord extérieur de la partie hémisphérique du préleveur et le point d'apport du SGU, les concentrations observées sont presque systématiquement en-dessous des concentrations théoriques. Ceci tient vraisemblablement au fait que la partie active du préleveur est située en grande partie au-delà de 5 cm pour A_1, A_2, A_3 et de 10 cm pour B_1, B_2, B_3 .

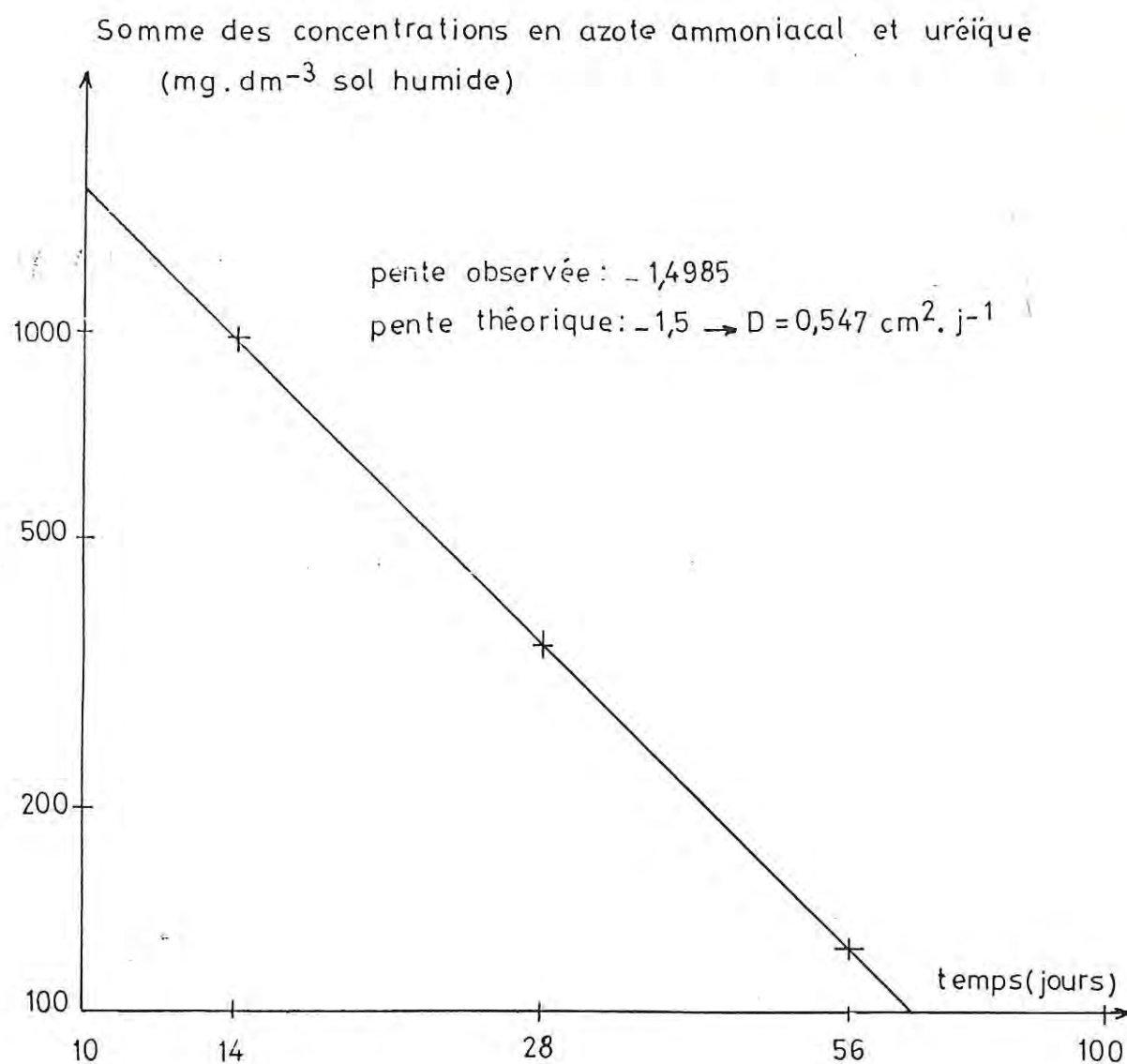


Fig.23 _Relation entre la concentration en azote au point d'apport
et le temps (traitement KCl N)

Temps	Distance	Concentration observée* (KCl N) mg.dm ⁻³ (sol)	Concentration théorique mg.dm ⁻³ (sol)	Concentration observée (sans KCl) mg.L ⁻¹ (solution)
14 jours	r = 0	990	990	1038
	r = 5 cm	154 - 285 - 219	437	39 - 162 - 39
	r = 10 cm	43 - 32 - 16	37,7	4 - 4 - 3
	r = 15 cm	9 - 10 - 9	0,6	3 - 3 - 3
	témoin	5		8
28 jours	r = 0	347	350	383
	r = 5 cm	123 - 198 - 175	233	83 - 167 - 93
	r = 10 cm	65 - 62 - 37	68,3	8 - 8 - 6
	r = 15 cm	20 - 28 - 28	8,9	5 - 5 - 6
	témoin	16		5
56 jours	r = 0	124	124	165
	r = 5 cm	56 - 82 - 74	101	65 - 90 - 65
	r = 10 cm	52 - 50 - 59	54,7	22 - 18 - 22
	r = 15 cm	33 - 34 - 29	19,7	10 - 12 - 12
	témoin	20		9

Tableau IV - Distributions théorique et observées.

$$\text{concentration théorique : } c = \frac{M}{8 (\pi D t)^{3/2}} e^{-r^2/4 D t}$$

$$D = 0,547 \text{ cm}^2/\text{jour}$$

* concentration de la solution x humidité volumique

D'un point de vue qualitatif toutefois, en prenant l'ensemble des six préleveurs occupant ces deux positions, l'on remarque que le maximum de concentration est observé cinq fois aux mêmes dates sur les deux distributions [pour A₁, A₂, A₃ et 5 cm à 14 j ; pour B₁, B₂ et 10 cm à 28 j]. Ceci est satisfaisant.

. à 15 cm, les données sont plus difficiles à interpréter. En ajoutant la concentration du témoin KCl à celle prévue, on retrouve de façon très approximative la concentration observée.

Les indications fournies par les préleveurs périphériques ne remettent donc pas en cause la conclusion tirée de l'observation au point d'apport.

→ comparaison de la valeur du coefficient de diffusion ainsi obtenue à celles tirées de l'ajustement aux courbes d'isoconcentration de SAVANT.

Le coefficient de diffusion est estimé à $0,547 \text{ cm}^2.\text{j}^{-1}$ (voir figure 23). Cette valeur est supérieure à celles obtenues précédemment ($0,303$ - $0,341$ et $0,361 \text{ cm}^2.\text{j}^{-1}$ respectivement pour les modèles à source sphérique et ponctuelle). Ceci est logique dans la mesure où le coefficient apparent de diffusion d'une substance dans un milieu quelconque est inversement relié à une fonction exponentielle de son énergie d'adsorption ou de liaison [NYE, 1979]. Or, cette énergie est théoriquement nulle sur le traitement KCl N.

Un autre effet est celui de la viscosité (voir annexe 2) mais il joue un rôle mineur à ce niveau de concentration en KCl.

Le coefficient de diffusion ainsi mesuré pourra donc être utilisé dans la modélisation ultérieure où le terme d'échange apparaîtra à côté du terme de la diffusion (équation 10).

→ traitement sans KCl.

Deux observations peuvent en être tirées :

- d'un point de vue quantitatif, un calcul relativement simple montre que la quantité totale d'azote en solution est de loin inférieure à celle retrouvée dans le sol sur le traitement KCl N ou aux 933 mg de la source.

- d'un point de vue qualitatif, pour les positions A et B, six fois sur six, le maximum de concentration n'est pas observé aux dates prévues par la distribution théorique (pour A, à 28 j au lieu de 14 j ; pour B, à 56 j au lieu de 28 j).

Elles peuvent être interprétées de façon très simple : l'échange d'ions ammonium entre la matrice solide et la solution soustrait de l'ammonium de cette dernière et entraîne donc un ralentissement dans le transfert de masse.

3. Conclusion

Le SGU est une source ponctuelle à partir de laquelle diffuse l'azote uréique puis ammoniacal.

Sous réserve que la rizière soit non filtrante et que ses profils de porosité et de densité soient uniformes, la diffusion après placement du SGU à 10 cm de profondeur est de symétrie sphérique et a pour facteur essentiel l'échange d'ions ammonium entre le sol et sa solution.

Nous allons étudier quantitativement la relation entre cet échange et la diffusion. Pour cela, nous devons tenir compte à la fois de la persistance de l'urée pendant plusieurs jours et des conditions de pH engendrées par son hydrolyse car elles influencent l'adsorption de l'ammonium. Ceci nous permettra de tracer les courbes d'isoconcentration en ammoniacale.

La relation avec l'effet retard et une éventuelle toxicité ammoniacale sera examinée ultérieurement, l'analyse de l'évolution des concentrations en NH_4^+ et NH_3 au point d'apport du SGU (Données d'un essai au champ rizicultivé) devant faire ressortir les rôles de la diffusion avec échange et du prélèvement racinaire,

- C H A P I T R E I V -

ETUDE D'UN FACTEUR DETERMINANT DE LA DIFFUSION :
L'ECHANGE D'IONS AMMONIUM ENTRE LA SOLUTION ET LA MATRICE SOLIDE

I. Le sol

II. Représentation de l'isotherme d'échange

1. Protocole d'étude

2. Résultats

III. Modèle du S G U et résolution de l'équation de diffusion

IV. Applications

V. Discussions sur la validité du modèle

IV. Conclusion

- C H A P I T R E I V -

ETUDE D'UN FACTEUR DETERMINANT DE LA DIFFUSION :
L'ECHANGE D'IONS AMMONIUM ENTRE LA SOLUTION ET LA MATRICE SOLIDE

I. LE SOL

Pour cette étude du rôle de l'échange d'ions ammonium, nous avons travaillé sur le même sol d'Arivonimamo (Site dénommé Arivonimamo-III). Ses propriétés sont détaillées dans le tableau V. Dans le triangle international des textures, il se situe juste à la frontière des classes argileuse et limono-argileuse. Il contient des particules micacées ; la minéralogie de la fraction argileuse fait apparaître 99,5 % de kaolinite et des traces de gibbsite. La capacité d'échange est moyenne (Elle est déterminée par un dosage en retour d'un ajout de HCl 0,1 N, avant ou après traitement par l'acétate de sodium N respectivement pour S et S+H [RADOV et al, 1985]).

Argiles	39,9 %
Limons fins	21,2 %
Limons grossiers	5,4 %
Sables fins	11,8 %
Sables grossiers	21,7 %
Matière organique	2,3 %
pH (KCl)	4,2
CEC : S	0,17 mole.kg ⁻¹
S + H	0,23 mole.kg ⁻¹
Minéralogie de	
la fraction fine : kaolinite	
gibbsite (traces)	

Tableau V - Caractéristiques du sol d'Arivonimamo-III.

II. REPRESENTATION DE L'ISOTHERME D'ECHANGE

1. Protocole d'étude

Une isotherme décrit l'échange de deux cations A et B, dont l'un B sature préalablement le complexe adsorbant du sol. Elle met en relation la concentration de A en solution et la quantité de A sur le complexe adsorbant. Elle est déterminée dans des conditions fixes de température et de pH. Dans le cas de l'ammonium, le cation saturant est souvent le calcium ; la forme la plus courante d'isotherme est celle de Freundlich [KOWALENKO et CAMERON, 1976 ; GUROVITCH et AVNIMELECH, 1977 ; PACHHPAL-SINGH et NYE, 1984 b].

L'isotherme d'adsorption étant liée à une valeur singulière du pH, elle doit être utilisée avec précaution dans les problèmes où les conditions de pH varient. Le cas de l'ammonium engendré par de l'urée est de ce point de vue exemplaire. Il se complique encore plus pour tout apport localisé (d'urée) dans la mesure où les processus de diffusion et d'hydrolyse ont des effets contradictoires sur le pH, donc théoriquement sur l'adsorption de l'ammonium.

L'approche courante [RACHHPAL-SINGH et NYE, 1984 b ; 1986 a b c d ; épandage ou enfouissement superficiel d'urée dans un sol non saturé] consiste à faire l'hypothèse d'une isotherme indépendante des conditions de pH et à étudier la diffusion de l'ammonium, de l'alcalinité et éventuellement celle de CO₂ quand sa pression partielle est prise variable (en relation avec la respiration microbienne et l'hydrolyse de l'urée RACHHPAL-SINGH et NYE, 1986 a b c d).

Cette approche peut être simplifiée dans le cas du placement de S GU en rizière. En effet, dans ce cas particulier, nous avons mis en évidence la dépendance du pH à l'égard de la concentration en ammoniacque, après l'hydrolyse de l'urée (voir la notion d'équilibre local au Chapitre II ; IV-2). L'on peut alors se limiter à l'étude de la diffusion de l'ammoniacque et y intégrer le facteur pH par l'intermédiaire d'une "isotherme" modifiée où tout l'ammoniacque sera de l'urée hydrolysée.

Le protocole est le suivant : sept boîtes de 1 l sont remplies de 1 kg de sol sec, saturées avec 500 ml d'une solution d'urée à différentes concentrations : M, M/5, M/20, M/50, M/100, M/500, 0, puis de l'eau distillée. Ces boîtes sont hermétiquement fermées. On laisse incuber une semaine à 25°C. Au bout de ce laps de temps, un prélèvement par bougie poreuse permet d'extraire la solution du sol. On vérifie la disparition de l'urée et on détermine la concentration en azote ammoniacal de la solution. Un bilan de l'azote (méthode identique à celle de HUNT et ADAMSEN, 1985) permet de calculer la quantité d'azote ammoniacal qui n'est pas en solution et que l'on suppose être sur le complexe adsorbant du sol. En mettant en relation les concentrations mesurées c et les quantités fixées, on obtient la fonction de partition $S(c)$ que l'on appellera l'isotherme modifiée $S(c)$.

2. Résultats

La relation expérimentale $S(c)$ est portée sur la figure 24. Les quatre points correspondant aux concentrations les plus fortes sont bien alignés sur le diagramme log-log, Ils définissent une relation de Freundlich qui a pour équation :

$$S = 11,85 (c)^{0,4861}$$

$$S \text{ en m mole.kg}^{-1}$$

$$c \text{ en m mole.L}^{-1}$$

Les trois autres points se situent sous la droite d'ajustement. Pour le calcul numérique (infra), nous pourrions nous en tenir à cette relation principale ou bien intégrer cet écart.

Pour des raisons de simplicité (résolution d'équations du second degré en c ; voir Annexe 2), nous avons formulé ces données sous forme de monômes en $c^{1/2}$, c ou bien c^2 (voir figure 24), ce qui donne pour l'isotherme" modifiée principale :

$$S = 11,24 (c)^{0,5}$$

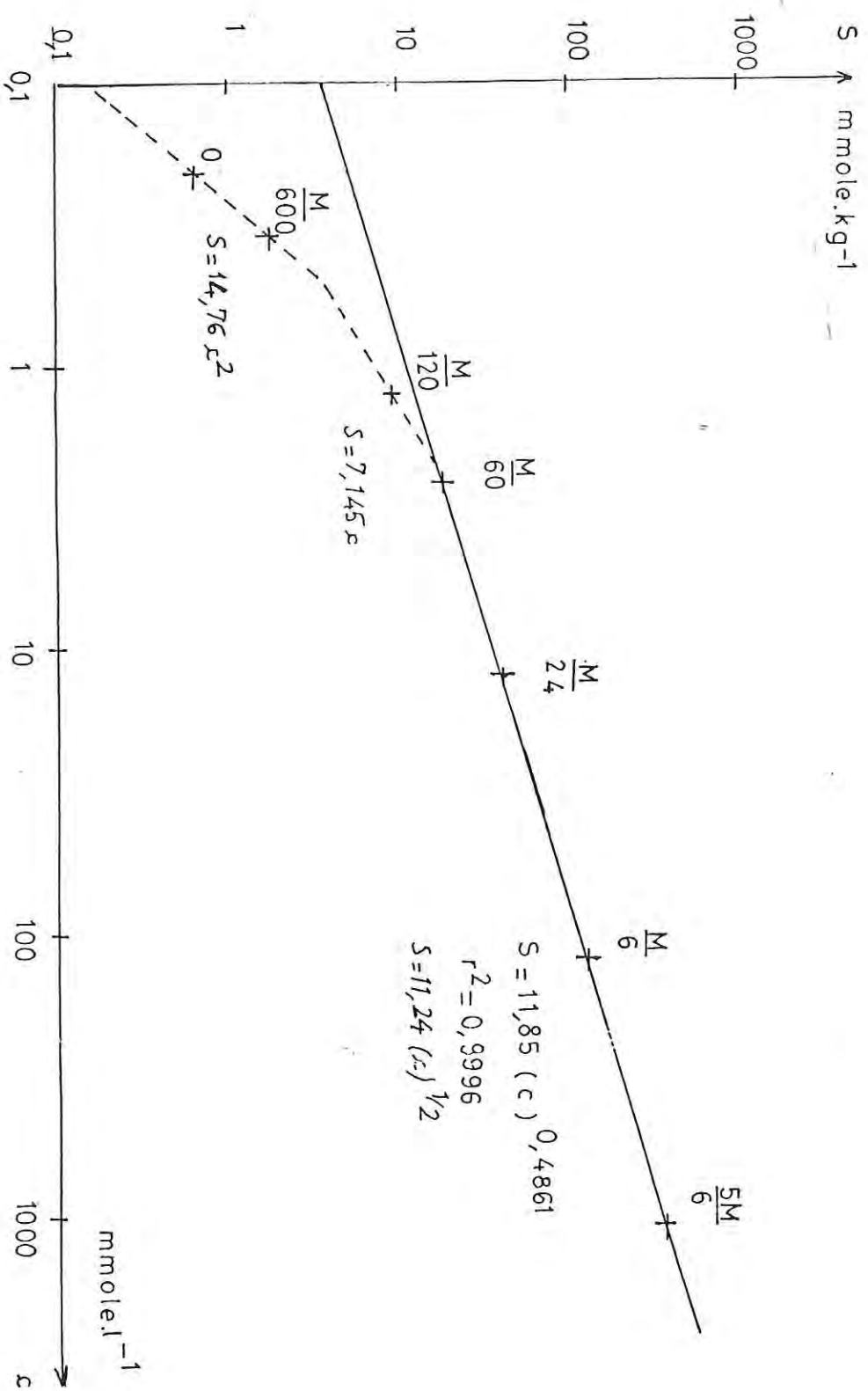


Fig.24 - Relation de partition $S(c)$ dite isotherme modifiée. Le sol est saturé initialement d'une solution d'urée dont la molarité est indiquée près de chaque point. Le pH est donc variable.

III. MODELE DU S G U ET RESOLUTION DE L'EQUATION DE DIFFUSION

Les différentes données accumulées dans cette étude montrent qu'au point d'apport du S G U, le taux d'hydrolyse est à peu près de 95 % au temps 4 jours mais que les 5 % résiduels persistent relativement longtemps [voir notamment la figure 16 et le tableau III]. L'hydrolyse étant un phénomène beaucoup plus rapide que la diffusion, la concurrence de ces deux processus se traduit par un maximum de pH observé au temps 3 jours (Fig. 16). Une représentation simple consisterait à considérer une phase de diffusion de l'urée d'une durée de 3 jours, une brusque hydrolyse puis la diffusion de l'ammoniaque. Pour tenir compte de la persistance de l'urée pendant relativement longtemps, nous prendrons 5 jours pour durée de la première phase. Ce laps de temps pourra être modifié en fonction des facteurs de l'hydrolyse :

- une inhibition plus marquée par l'urée pour des S G U de plus de 2 g ;
- une augmentation de la vitesse d'hydrolyse pour un apport tardif de l'urée (par exemple, un mois après repiquage).

Durant la première phase (virtuelle), la concentration en azote dans le sol est donnée par la solution analytique de l'équation de diffusion. Au temps 5 jours, l'azote jusque là totalement en solution accuse un transfert sur le complexe adsorbant. La nouvelle concentration en solution se calcule aisément à partir des deux conditions :

- conservation de l'azote ;
- vérification de la relation de Freundlich, définissant l'isotherme modifiée (voir calcul détaillé en Annexe 2).

Dès lors, la concentration en azote ammoniacal de la solution vérifie l'équation de diffusion avec ^{ad-}sorption (équation 10) qui s'écrit dans le cas particulier où l'isotherme est de Freundlich :

$$\left(1 + \frac{\rho}{\theta} \eta K c^{\eta-1}\right) \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial^2 (rc)}{\partial r^2} \quad (14)$$

Cette équation n'a pas de solution analytique.

Nous avons trouvé dans la littérature un article de PINNER et NYE [1982] traitant d'un problème de diffusion distinct du nôtre par la nature du terme perturbateur (diffusion dans des pores en cul-de-sac) et par le type de

symétrie (plan). L'algorithme utilisé pour le résoudre s'est révélé applicable à notre problème après modifications. Il est présenté en détail en Annexe 2.

Le calcul numérique a ensuite été effectué sur une machine IBM 1130. Les seuls paramètres expérimentaux sont

- M, la masse d'azote de la source
- τ , la durée de la phase virtuelle de diffusion de l'urée
- D, le coefficient de diffusion
- ρ , la densité apparente du sol sec
- θ , la porosité
- K et η , les coefficients de l'isotherme $S = K(c)^\eta$

Le résultat final est la distribution de l'azote en solution c ou bien de l'azote adsorbé S ou encore leur somme $\theta c + \rho S$.

IV. APPLICATIONS

Le tableau VI permet de comparer pour la solution du sol la distribution observée (chapitre III ; III-2 b) pour le sol d'Arivonimamo à celle prévue par le modèle.

Les concentrations observées au point d'apport et sur l'une des bougies situées à 5 cm sont dans une fourchette de 12 % autour des concentrations théoriques. Pour les deux autres, il y a vraisemblablement un mauvais positionnement des préleveurs (voir infra) comme dans le traitement KCl. Pour les préleveurs à 10 cm et 15 cm, on retrouve approximativement la concentration théorique (qui tient compte des deux branches de l'isotherme) additionnée de la concentration du témoin. L'ensemble de ces résultats rend donc le modèle plausible.

Les courbes présentées sur la figure 25 b présentent la même allure générale que celles de SAVANT, sauf à la périphérie (minéralisation) et des ressemblances jusque dans les chiffres (maximum de 1 931 mg.dm⁻³ contre 1 836 au temps 14 jours). Ceci est à relier à la bonne réponse à l'azote - S G U observée dans les 2 sols.

Temps	Distance	Concentration observée	Concentration théorique
14 jours	r = 0	1 038	1 001 (1 002)*
	r = 5 cm	39-162-39	180 (182)
	r = 10 cm	4-4-3	0 (1,0)
	r = 15 cm	3-3-3	0 (0,0)
	témoin	8	
28 jours	r = 0	383	429 (430)
	r = 5 cm	83-167-93	148 (150)
	r = 10 cm	8-8-6	0 (1,5)
	r = 15 cm	5-5-6	0 (0,1)
	témoin	5	
56 jours	r = 0	165	182 (184)
	r = 5 cm	65-90-65	91,1 (92,9)
	r = 10 cm	22-18-22	0 (3,4)
	r = 15 cm	10-12-10	0 (0,3)
	témoin	9	

* en tenant compte des deux branches basses de l'isotherme (voir Fig. 24).

Tableau VI - Distributions théorique et observée (concentration de l'azote de la solution en mg.L^{-1}).

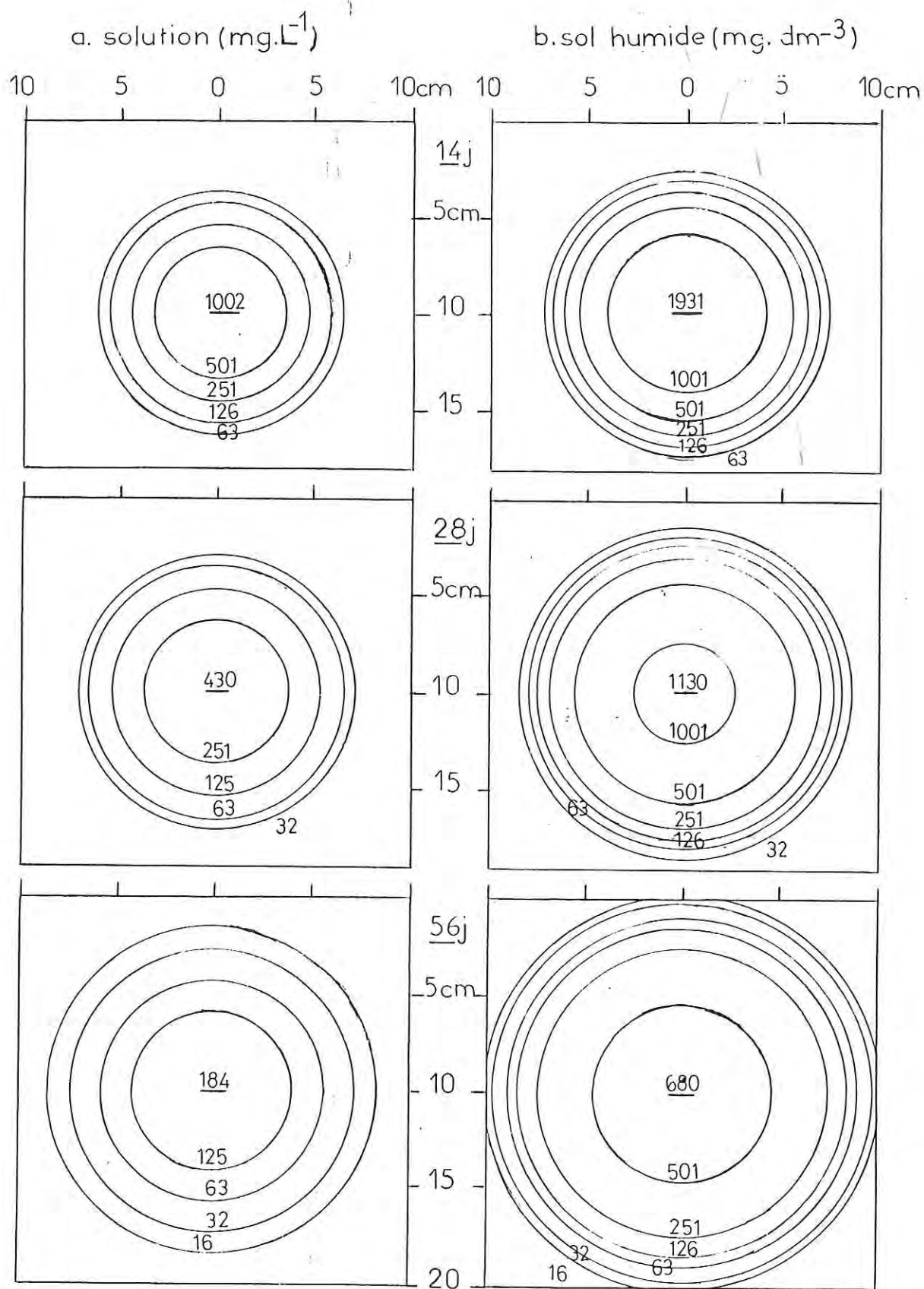


Fig.25. Courbes théoriques d'isoconcentration en ammoniacque (N ammoniacal)

La figure 25a montre a posteriori l'importance du positionnement des bougies et le caractère privilégié du point d'apport qui présentant le maximum de concentration offre la moindre variation de concentration relativement à la distance. A la limite, un petit préleveur au contact du S G U peut ainsi être considéré au point d'apport. Au-delà de 2 cm environ, la concentration ne peut guère être déterminée de façon précise si ce n'est avec des bougies en pointe par ailleurs difficiles d'emploi (problème de colmatage).

V. DISCUSSIONS SUR LA VALIDITE DU MODELE

Le modèle présenté repose sur quelques hypothèses ou approximations qu'il est utile de développer.

a)- la nitrification est négligeable

La présence de nitrate à des niveaux très faibles comparative-ment à ceux de l'ammonium et la persistance de cet ammonium permettent de considérer comme exacte cette hypothèse, au moins dans les sols non fil-trants. C'est la conséquence du placement du S G U dans la couche anaérobie du sol.

b)- l'immobilisation microbienne joue un rôle mineur. En général, elle est en rizière moins intense que l'ammonification [SAVANT et DE DATTA, 1982]. Dans le cas particulier du placement du S G U, la forte pression osmotique régnant après solubilisation de l'engrais et hydrolyse de l'urée doit fortement gêner l'activité microbienne.

c)- il n'y a pas de fixation ou de rétrogradation de l'ammonium dans les argiles

Ce phénomène revêt une importance variable selon le type d'argi-les rencontrées. Il est négligeable pour les argiles 1/1 (kaolinite). Les argiles 2/1 présentent pour leur part un pouvoir fixateur ordonné selon la séquence illite > vermiculite > montmorillonite [KEERTHISINGHE et al, 1984].

Pour la Mahaas Clay de l'IRRI [sur laquelle ont été obtenues les courbes d'isoconcentration en ammonium de SAVANT et DE DATTA (1980), SAVANT et al (1982 ; 1983)] où la montmorillonite domine, la fixation de

l'ammonium concerne 0,2 % de l'azote total [SAVANT et DE DATTA, 1979a]. Pour le sol d'Arivonimamo-III utilisé dans cette étude, l'analyse minéralogique de la fraction fine (Tableau V) indique la présence exclusive de kaolinite ; l'hypothèse est donc vérifiée.

Une technique alternative de l'analyse minéralogique serait d'effectuer une cinétique de dilution isotopique de l'ion ammonium [NEWMANN et OLIVER, 1966 ; FARDEAU et GUIRAUD, 1974] ; elle n'a pas encore été à notre connaissance utilisée en sols de rizières.

d)- l'échange d'ions ammonium entre la matrice solide du sol et la solution est instantanée

Interviennent plutôt ici deux processus cinétiques : le premier est celui de l'échange qui donne rapidement l'équilibre, l'autre habituellement plus lent est celui du transfert de solution dans la phase liquide. Si cette solution a une concentration extrêmement variable au cours du temps (par suite d'une percolation importante par exemple), l'état d'équilibre peut ne pas être atteint [ARDAKANI et MAC LAREN, 1977].

e)- le paramètre τ est défini d'une façon semi-empirique

Il a deux composantes : la première correspond au délai d'apparition du maximum de pH ; la seconde tient compte de la formation et de la persistance de composés urée-molécules organiques. Ceci peut se traduire par la relation numérique :

$$\tau = \tau_0 + \sum_i \left(\frac{c_{urée}}{c_{urée} + c_{ammoniaque}} \right)_i \Delta t_i \quad (15)$$

avec τ_0 , temps d'apparition du maximum de pH au point d'apport

Δt_i , pas de temps

$c_{urée}$, $c_{ammoniaque}$, concentrations mesurées au temps i au point d'apport

C'est la durée théorique d'hydrolyse totale. Dans les conditions habituelles d'emploi des SGU (d'une part, SGU entre 1 et 4 g ; d'autre part, placement au repiquage ou un mois après), l'on peut considérer que la valeur τ varie entre 2 j et 6 j. La figure 26 montre alors l'incidence de la variation de ce facteur τ sur la concentration au point d'apport aux temps 14 j, 28 j et 56 j. Les fortes variations enregistrées montrent que

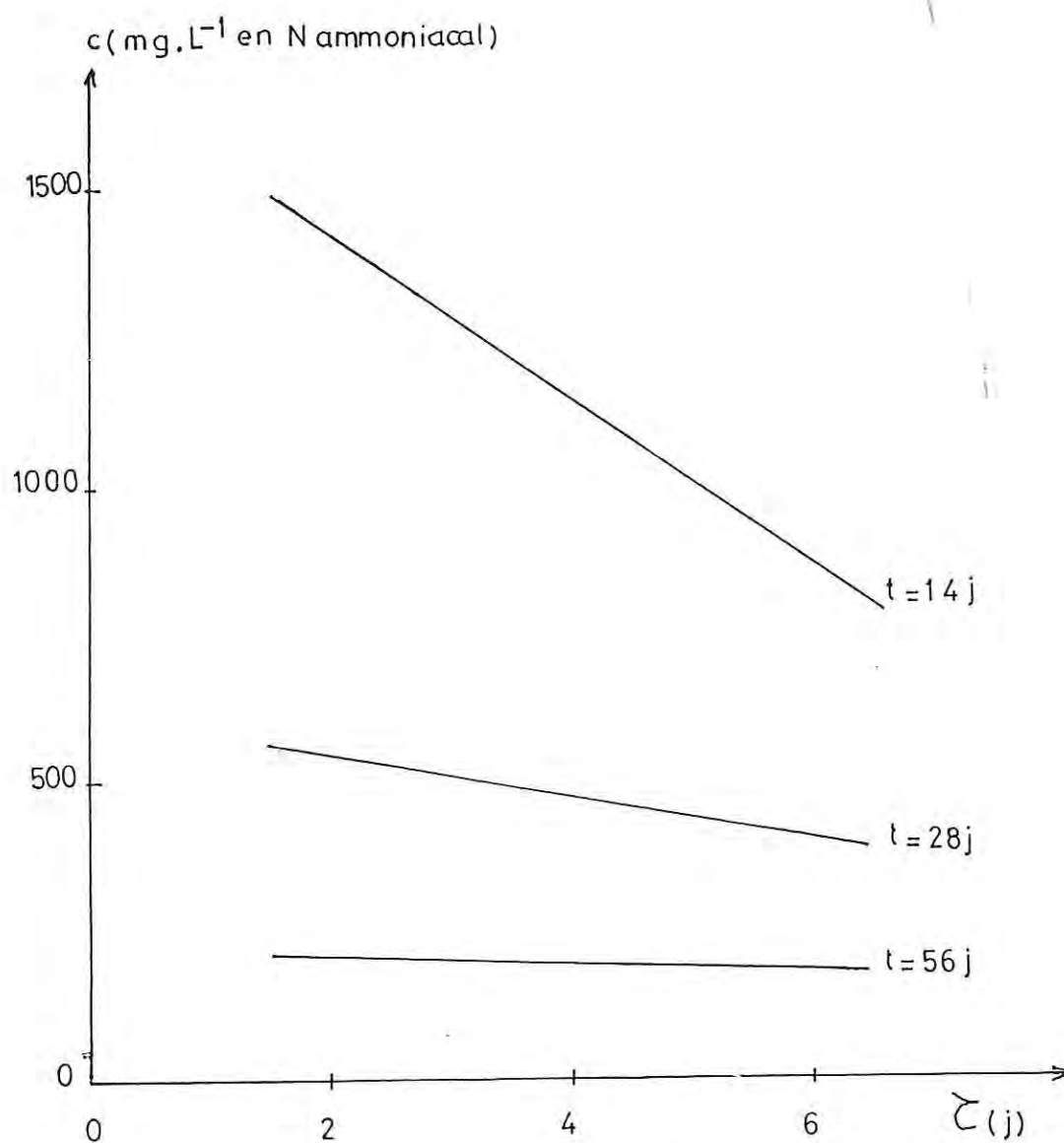


Fig. 26 - Influence de la durée d'hydrolyse ζ sur la concentration au point d'apport aux temps 14 j, 28 j et 56 j.

ce paramètre nécessite une évaluation relativement précise (à 0,5 j près) qui, dans le cadre strict de notre modèle se ramène à celle de ses composantes.

VI. CONCLUSION

En conclusion, ce modèle de la diffusion de l'azote après placement de SGU ne peut être appliqué que dans des sols où il n'y a pas rétrogradation de l'ammonium dans les argiles. Il privilégie l'ammonium échangeable dont des travaux récents (relation linéaire entre rendement en paddy et la somme azote échangeable initial et azote-SGU ; SCHÖN et al, 1985) ont montré toute l'importance pour la fertilisation du riz irrigué.

Sa simplicité tient à deux artifices de calcul

- le premier consiste à séparer les phases d'hydrolyse et de diffusion ;
- le second est celui de l'équilibre local de l'ammoniaque qui permet par une isotherme modifiée de tenir compte des rôles de l'ion HCO_3^- (provenant de l'hydrolyse de l'urée), du pH et de la pression partielle en CO_2 (générée par la minéralisation de la matière organique après submersion).

En conséquence, une amélioration du modèle passerait par l'intégration du caractère dynamique et simultané des phénomènes d'hydrolyse et de diffusion, comme l'ont réussie en sols non saturés RACHHPAL-SINGH et NYE dans le cas d'une géométrie d'apport plane, d'abord à P_{CO_2} faible et constante [1984 a et b] puis récemment à P_{CO_2} variable avec la respiration microbienne et l'hydrolyse de l'urée [1986 a, b, c et d]. Le nombre de paramètres augmente alors considérablement ; dans le cas d'un sol saturé, se posent de plus des difficultés instrumentales pour le contrôle ou bien la mesure de P_{CO_2} .

Dans l'optique de l'étude de l'effet SGU, la mise au point de ce modèle a permis de mieux appréhender la spécificité du problème posé et a mis en avant la position privilégiée du point d'apport. D'un point de vue quantitatif, la simulation qu'il autorise va servir à évaluer par "différence" le prélèvement racinaire et nous aider à mettre à jour le mécanisme de l'effet retard et la part qu'y joue l'ammoniaque.

- C H A P I T R E V -

ETUDE DE LA TOXICITE AMMONIACALE

I. Toxicité NH_4^+ ou toxicité NH_3

1. Matériel et méthodes
2. Résultats et discussions

II. L'effet retard et l'échange d'ammoniaque

III. Relation avec les propriétés définies selon l'axe vertical

1. Percolation
2. Profils de porosité et de densité

IV. Relation avec le fer ou le manganèse

- C H A P I T R E V -

ETUDE DE LA TOXICITE AMMONIACALE

I. TOXICITE NH_4^+ OU TOXICITE NH_3 1. Matériel et méthodes

En vue de préciser la notion de toxicité ammoniacale, nous avons à la fois mesuré le contenu en azote et le pH de la solution du sol au voisinage de SGU de $2,00 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ apportés au repiquage du riz (variété à cycle court 1632 japonica). Le phosphore (90 unités) et la potasse (45 unités) ont été épandus à la mise en boue. Les préleveurs employés sont à extrémité plate de $\varnothing 12 \text{ mm}$; leur longueur active est 15 mm ; ils ne présentent qu'un tube nylon. Nous les avons placés en position horizontale en même temps et au contact des SGU ($\varnothing : 14 \text{ mm}$).

L'ammoniaque et l'urée sont mesurées sur les prélévats de chacune des 4 répétitions mises en place. Du fait de la faible variabilité observée, nous avons dosé le nitrate, le pH mais aussi le potassium sur un échantillon moyen.

La rizière où a été installé l'essai se situe dans la plaine jouxtant le Bas-Fond d'Ambohitrakoho (30 km au nord de Tananarive). Elle présente des caractéristiques physico-chimiques voisines de celle d'Ari-vonimamo-III (granulométrie, présence de particules micacées) sauf en ce qui concerne la teneur en matière organique qui est plus élevée. Des mesures de densité effectuées en saison sèche sur les 20 premiers centimètres (gamma-densimétrie) ont donné une valeur proche de l'unité ; la porosité est donc voisine de 0,60 (résultat obtenu en appliquant la formule $\theta = 1 - \frac{\rho}{2,7}$ avec θ humidité volumique à saturation ou porosité et ρ , densité apparente du sol sec).

2. Résultats et discussions

Nous avons observé en début de cycle une coloration jaune-safran des prélévats, accompagnée d'une forte odeur d'ammoniac pour le premier d'entre eux. Cette couleur est vraisemblablement liée à la solubilisation de composés carbonés suite à l'attaque de la matière organique par la base NH_3 . Un tel phénomène a déjà été signalé par MONPEAL et al [1986] après un apport localisé d'urée.

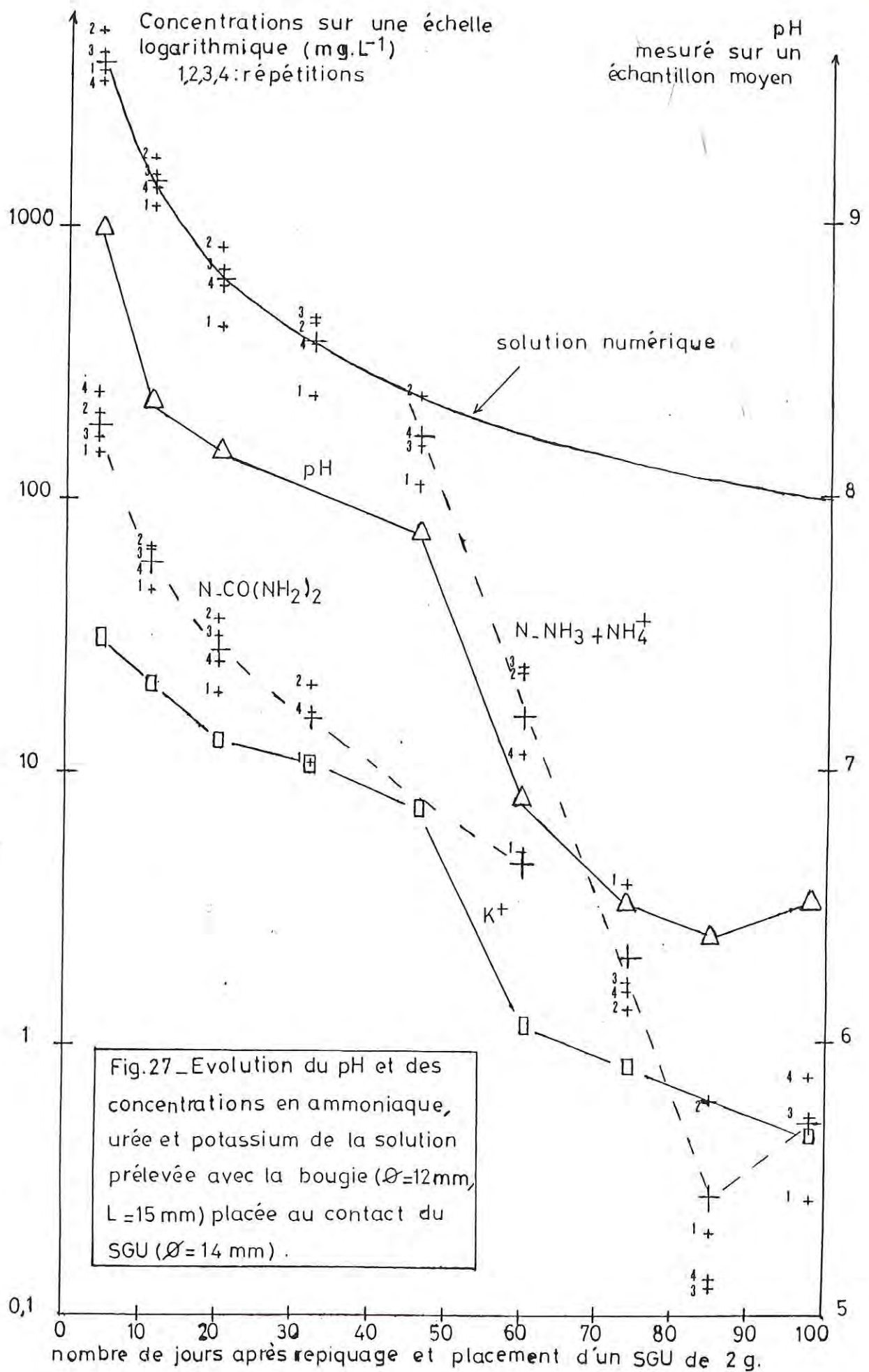
Nous avons porté sur la figure 27 l'évolution des teneurs en urée, ammoniacque et potassium, et celle du pH. Dans la mesure où le sol a des propriétés voisines de celui d'Arivonimamo-III et où le préleveur est situé à 7 mm du point d'apport, la solution numérique obtenue au chapitre précédent et correspondant à $r=0$ ($j=0$) est aussi représentée.

Durant les 40 premiers jours, la courbe théorique d'évolution de la concentration en ammoniacque est assez bien encadrée par les points expérimentaux. Pourtant, différentes sources de biais peuvent a priori être individualisées :

- les paramètres physiques (la porosité θ et la densité ρ) et chimiques (les constantes K et η de l'isotherme modifiée) peuvent présenter de légères variations par rapport au sol d'Arivonimamo-III ;
- la durée d'hydrolyse totale τ retenue dans le modèle convient à peu près. En effet, la courbe théorique pour l'ammoniacque et la courbe expérimentale pour l'urée permettent de calculer ce paramètre par la formule (15). L'on obtient $\tau = 5,2$ j en prenant $\tau_0 = 3$ j et un pas de temps Δt_i de 5 j. Cette valeur est proche de celle utilisée pour le calcul numérique ($\tau = 5$ j).
- le coefficient de diffusion D de l'azote dans le milieu est vraisemblablement sous-évalué car la température à 10 cm de profondeur peut dépasser 25°C en pleine saison des pluies. Or toute variation de la température a une influence sur la valeur du coefficient de diffusion (annexe 2).

D'autres sources d'erreurs concernent la mesure :

- le préleveur n'est pas ponctuel. La concentration mesurée est en fait la concentration moyenne dans un rayon de 1 cm environ autour du point d'apport.



- la mesure perturbe le phénomène que l'on étudie : l'ensemble des neuf prélèvements soustrait 9 % de l'azote apporté initialement avec le S G U.

Tous ces facteurs jouent indépendamment les uns des autres, dans un sens ou dans l'autre, mais globalement l'on peut dire que le modèle de la diffusion avec échange d'ions décrit bien la situation telle qu'elle est mesurée au voisinage du point d'apport dans les 40 premiers jours. S'il y a une source de variation (exemple de la répétition 1), celle-ci ne peut être liée à la plante puisqu'elle agit aussitôt après apport du S G U.

Durant cette période, la courbe d'évolution du pH présente la même allure que celle de l'ammoniaque. Ceci confirme que près du point d'apport du S G U, le pH est commandé par le phénomène de diffusion avec échange.

Le point 46 jour est assez singulier dans la mesure où il se situe à une rupture de pente pour le pH mais quelques jours après celle-ci pour l'ammoniaque. Le prélèvement racinaire modifiant le pH (voir infra), cette disjonction entre les deux courbes traduit une intensification de la diffusion (influence du prélèvement à quelques cm du point d'apport).

Du 46ème jour au 85ème jour environ, la concentration en azote ammoniacal chute de 164 mg.L^{-1} à moins de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Cette évolution met en évidence un prélèvement racinaire intense qui succède ou se superpose à la phase de diffusion. Ceci est corroboré par le pH qui tombe de 7,85 à moins de 6,5 en trente jours environ : les racines absorbent alors soit du NH_3 (baisse de l'alcalinité) soit du NH_4^+ (acidification par échange avec H_3O^+).

La concentration charnière est de 164 mg.L^{-1} soit plus élevée que celle de 100 mg.L^{-1} mise en évidence avec le dispositif de gros préleveur (Chapitre II ; GAUDIN et al, 1987a) et l'on peut toujours se demander si la toxicité de l'ammonium est effective ou non, c'est-à-dire si la prise d'azote par la plante en est tributaire. Pour répondre à cette question, il convient d'examiner les courbes d'isoconcentration en ammoniaque obtenues par SAVANT et DE DATTA. Elles sont reprises dans la figure 28. En comparant les traitements correspondant au sol repiqué et au sol nu, pour la date de 28 jours, l'on s'aperçoit que les quantités

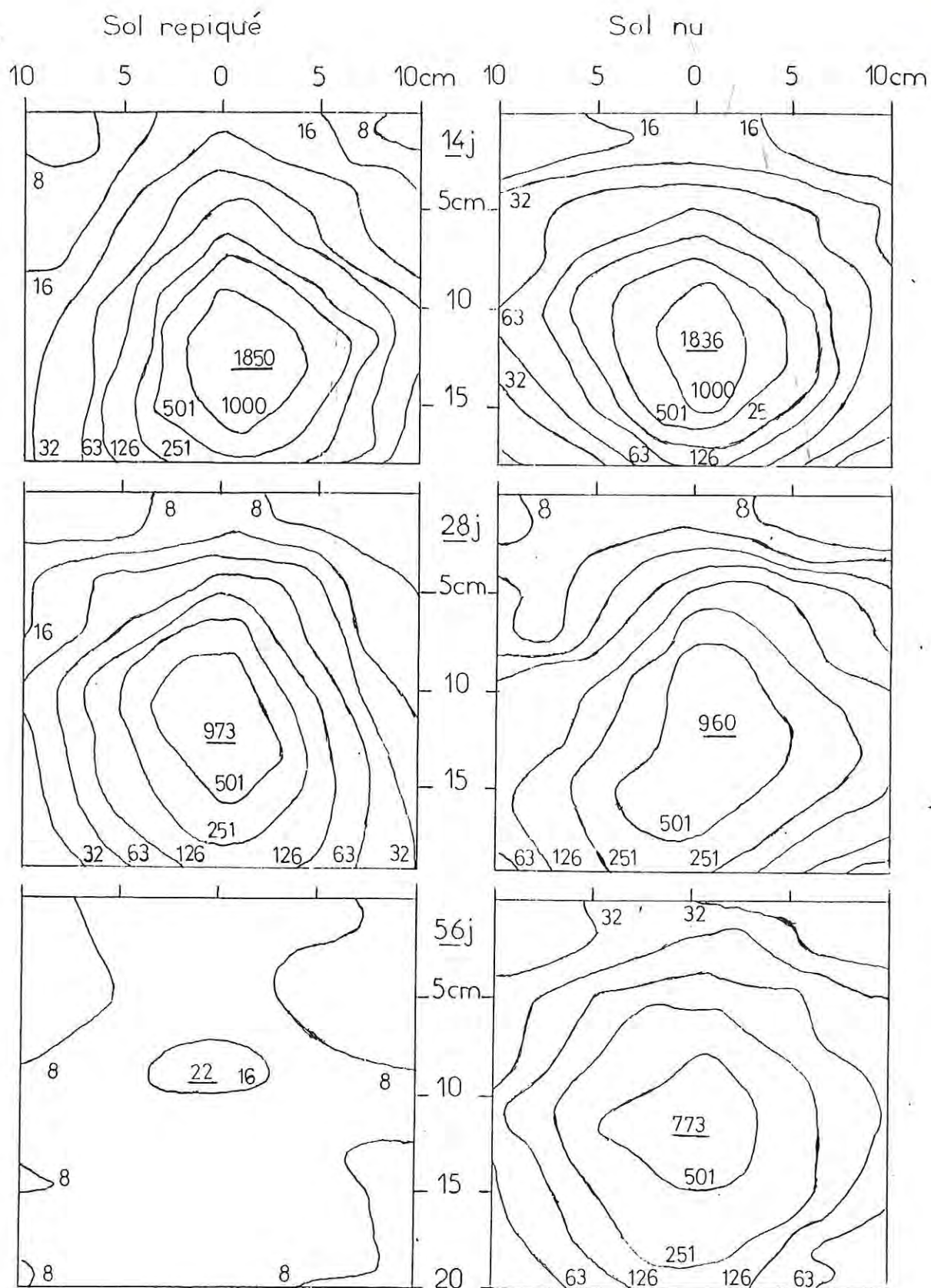


Fig.28. Courbes expérimentales de SAVANT et DE DATTA
(azote ammoniacal en mg.dm⁻³ sol humide)

totales d'ammonium contenues à l'intérieur des volumes délimités par les courbes 126, 251 et 501 mg.dm^{-3} sont moindres sur le sol repiqué puisque ces courbes sont plus proches du point d'apport que sur le sol nu ; par ailleurs, la concentration au point d'apport reste identique. C'est donc que le prélèvement racinaire progresse de la périphérie vers le centre sans épuiser totalement le sol, mais qu'il est aussi freiné dans sa progression. L'interprétation la plus simple de ce phénomène est que la prise d'azote par la plante est ici contrôlée par l'ammoniac NH_3 .

La position du point d'apport devient dès lors privilégiée car la prospection (par les racines) du volume de sol où a diffusé l'azote du S G U s'y arrête brutalement. C'est donc là que peut être déterminé le seuil de toxicité de NH_3 . Sans rentrer dans des discussions approfondies de physiologie végétale, nous considérerons qu'il s'agit du seuil de concentration en NH_3 en-deça duquel l'absorption racinaire devient efficace. Cette définition très pratique peut toutefois conduire à une sous-estimation si la plante réagit avec retard à la variation de la concentration externe en ammoniac.

Les valeurs charnières de concentration en azote ammoniacal (164 mg.L^{-1}) et de pH (7,85) observées au temps 46 j permettent, à partir du pK_b de l'ammoniaque à 25°C et en supposant les activités égales aux concentrations, d'évaluer ce seuil à $0,45 \text{ m mole.L}^{-1}$ de N-NH_3 en solution (6 mg.L^{-1} en N-NH_3). Au-dessus de $0,45 \text{ mM}$ environ, l'ammoniac est donc toxique pour le riz [GAUDIN, soumis pour publication]. En-dessous de ce niveau, la plante absorbe le NH_3 près du point d'apport avant le NH_4^+ périphérique (pH plus faible). Ce mécanisme pose un problème de physiologie végétale dont la réponse tient peut-être dans l'économie d'énergie liée au transfert de NH_3 du sol dans les racines, le NH_4^+ devant pour sa part s'échanger avec un autre cation.

Le seuil de toxicité de l'ammoniac ainsi mis en évidence chez le riz irrigué est plus élevé que chez d'autres plantes : BENNET et ADAMS [1970] le situent entre $0,15$ et $0,20 \text{ m M NH}_3$ (solution) pour le coton et le sorgho tout comme CREAMER et FOX [1980] pour le maïs.

Une autre information importante à tirer de la figure 27 est la synchronicité des prises d'ammoniaque et de potassium. En fin de cycle toutefois, l'ammonium remonte légèrement alors que l'on s'attendrait à un

épuisement du sol. Il est possible que ceci soit lié à une fertilisation potassique insuffisante (45 unités) entraînant une mauvaise imbrication métabolique du potassium et de l'ammonium et se répercutant sur le pH. Les rendements en paddy obtenus sur cet essai (4 t/ha) sont d'ailleurs inférieurs à ceux de D'ONOFRIO et al [1984] à la même dose d'azote (voir Fig. 9).

Un autre élément d'interprétation est le niveau de fer ferreux mesuré dans ce sol (50-100 ppm) et qui est proche de la toxicité. Nous reviendrons plus loin sur le rôle particulier joué par le fer (ou le manganèse) dans l'effet supergranule. Auparavant, nous allons examiner sous l'angle de la toxicité NH_3 les relations de l'effet retard avec l'échange d'ions et les propriétés du sol définies selon l'axe vertical (percolation, porosité et densité).

II. L'EFFET RETARD ET L'ECHANGE D'AMMONIAQUE

L'effet retard a pour origine la toxicité de l'ammoniac.

Dans le cas d'un placement en bande de l'urée, la concentration en ammoniacque sera insuffisante pour que la toxicité persiste même si elle peut apparaître moins d'une semaine après apport.

Dans le cas d'un apport sous forme SGU, notre modèle nous permet de situer le seuil de toxicité : il est placé à 5,1 cm au temps 14 j et à 4,9 cm au temps 28 j. Sa position varie peu : les racines ne sont donc pas perturbées.

Nous pouvons aussi étudier le rôle de l'échange d'ions ammonium dans l'effet retard en imaginant le même sol d'Arivonimamo-III (même porosité et coefficient de diffusion de l'azote) mais sans propriété d'échange. La figure 29 montre alors pour le temps 14 j la position relative du seuil de toxicité et des racines ainsi que la part de l'ammoniacque délimité par ce seuil. (La situation est peu différente au temps 28 j). Au vu de cette figure, l'avantage de la situation avec échange est quadruple :

- il n'y a pas communication avec la lame d'eau sauf si le sol n'est pas bien remis en place après apport du SGU ;

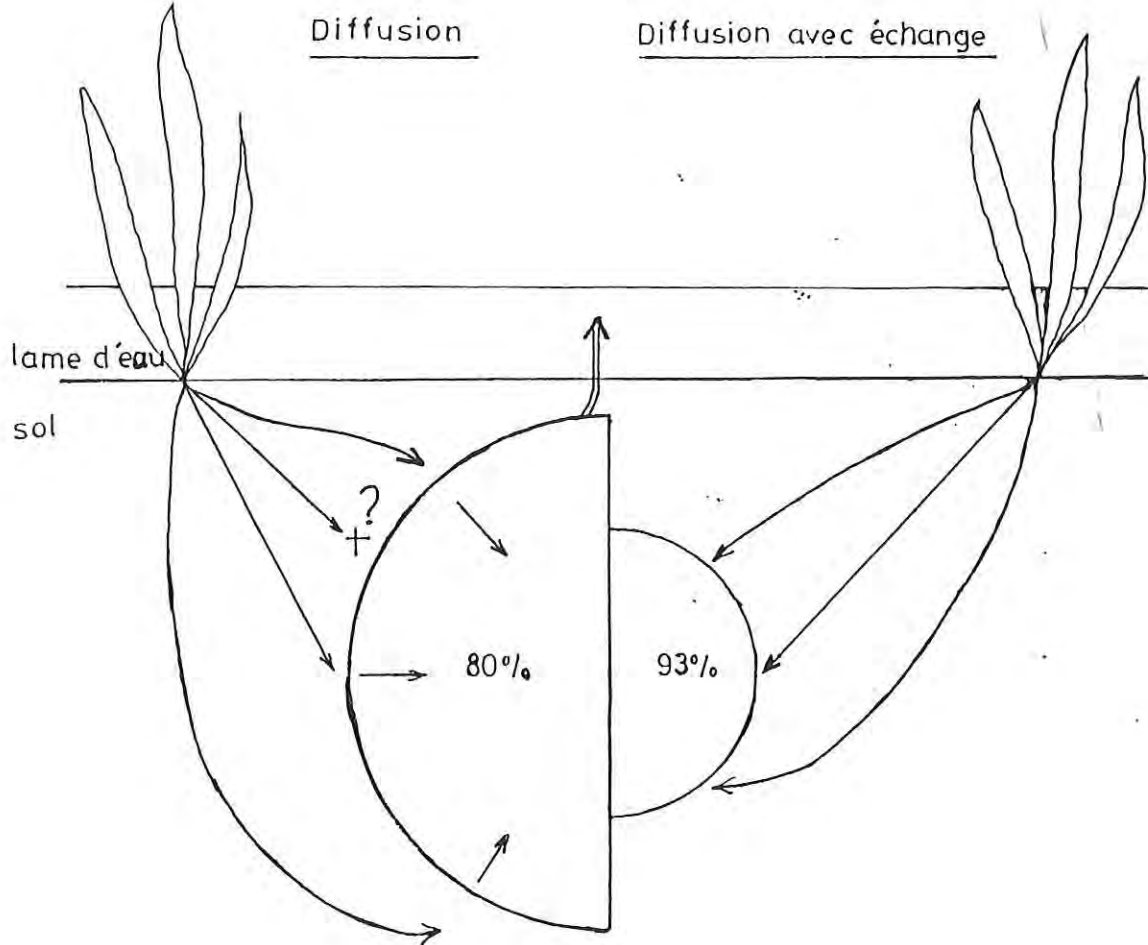


Fig.29_Rôle de l'échange d'ions ammonium dans la position du
seuil de toxicité de l'ammoniac au temps 14 jours.

_.Echelle $1/2,6$

_.Le nombre à l'intérieur de la demie-sphère indique le pourcentage d'ammoniac de l'engrais contenu à l'intérieur de la limite de toxicité de NH_3 .

- le risque de lésions dues au NH_3 est faible car la zone de toxicité se situe loin des racines ;
- la longueur totale de racines nécessaire pour exploiter la zone de diffusion de l'azote de l'engrais est moindre. Si le sol n'a pas de propriété d'échange, certaines racines doivent "faire un détour" ;
- la satisfaction de la demande de la plante (limitée dans le temps) est meilleure car les racines n'ont en quelque sorte qu'à prélever. Si le sol n'a pas de propriété d'échange, elles doivent également assurer leur croissance, d'où un éventuel décalage entre les besoins de la plante et l'offre.

Bien qu'elle soit très schématique, cette approche montre que les fortes capacités d'échange favorisent l'effet SGU en freinant la dispersion de l'ammoniaque. Par ailleurs, s'explique partiellement le fait que l'optimum économique soit différent d'un site à un autre. Avec un SGU de 3 g, le seuil de toxicité est déplacé de 1 cm (6 cm) ; avec un SGU de 1 g, il l'est de 1 à 2 cm (4 cm à 14 j ; 3 cm à 28 j). Si l'on considère deux sols de CEC différente (et de porosité différente), il est évident qu'il faille utiliser des SGU de masse différente pour obtenir la meilleure adéquation position du seuil de toxicité-développement racinaire. Dans ce sens, un paramètre sur lequel l'on peut jouer est la géométrie du repiquage. Lorsque nous étudierons le problème particulier posé par le fer, nous verrons que cette nouvelle perspective peut être intéressante,

III. RELATION AVEC LES PROPRIETES DEFINIES SELON L'AXE VERTICAL

1. Percolation

Il est évident que la percolation de l'eau à travers la rizière entraîne une dispersion de l'ammoniaque préjudiciable à la mise en place de l'effet retard. Le front de toxicité de NH_3 va subir une déformation que l'on ne peut guère évaluer que par calcul numérique en travaillant sur l'équation de diffusion (avec échange) écrite en coordonnées cylindriques (voir figure 30) :

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial c}\right) \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{D}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \\ &+ D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - U \frac{\partial c}{\partial z} \end{aligned} \quad (16)$$

avec U, vitesse de percolation.

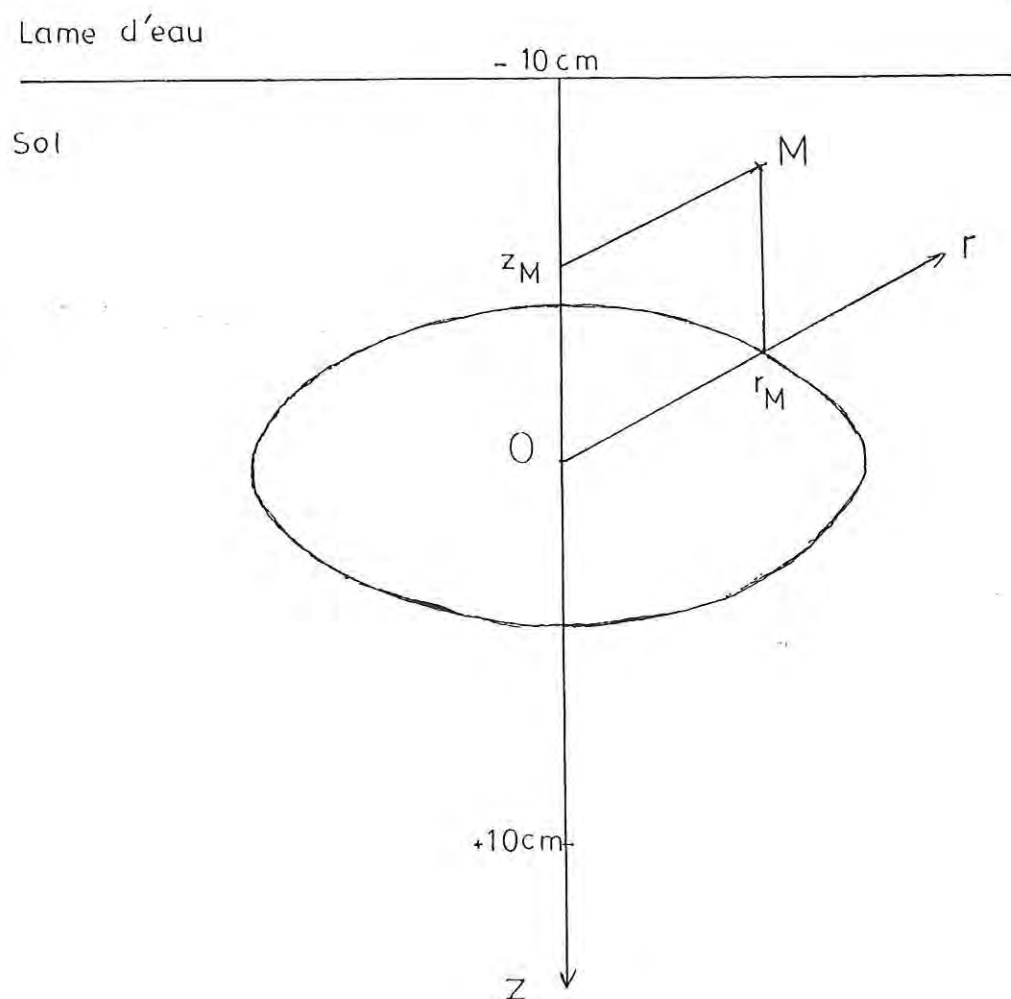


Fig.30-Système de coordonnées cylindriques pour l'étude du rôle de la percolation et des variations de ρ et de θ . Dans le calcul numérique, c_{kji} désigne la concentration de la solution du sol au point M de coordonnées $z_M = k \cdot \Delta z$ et $r_M = j \Delta r$ et au temps $t = i \Delta t$.

La résolution de cette équation passe par l'emploi de trois indices et donc a priori une modification profonde de l'algorithme utilisé jusqu'à là.

Appelons $c_{k,j,i}$ la concentration de la solution du sol au point M de coordonnées $Z_M = k.\Delta z$ et $r_M = j.\Delta r$ et au temps $t = i\Delta t$. Evaluons dans l'équation (16) à chaque pas de temps i les contributions liées à r (indice j) et à Z (indice k). En posant :

$$V_{k,j,i} = \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial c} \quad (17)$$

on obtient :

$$\begin{aligned} & (1 + V_{k,j,i}) \frac{c_{k,j,i+1} - c_{k,j,i}}{\Delta t} \\ &= \frac{D}{(\Delta r)^2} \left[\left(\frac{1}{2j} + 1 \right) c_{k,j+1} - 2 c_{k,j} + \left(-\frac{1}{2j} + 1 \right) c_{k,j-1} \right] \\ &+ \frac{D}{(\Delta z)^2} \left[\left(1 - \frac{U}{2D} \Delta z \right) c_{k+1,j} - 2 c_{k,j} + \left(1 + \frac{U}{2D} \Delta z \right) c_{k-1,j} \right] \quad (18) \\ &= \frac{D}{(\Delta r)^2} A + \frac{D}{(\Delta z)^2} B \end{aligned}$$

avec $A < 0$ et B positif ou négatif

Prenons $\Delta r = \Delta z$ et appelons $M_{kj} = \frac{\Lambda}{A + B}$

Pour chaque k , recentrons dans le temps l'équation précédente. L'on obtient (en posant $\Delta = \frac{D \cdot \Delta t}{(\Delta r)^2}$) :

$$\begin{aligned}
 & c_{j+1,i+1} \left[- \left(\frac{1}{4j} + 1 \right) \Delta \right] + c_{j,i+1} \left[2 \Delta + (1 + v_{kji}) M_{kj} \right] \\
 & + c_{j-1,i+1} \left[\left(\frac{1}{4j} - 1 \right) \Delta \right] = c_{j+1,i} \left[\left(\frac{1}{4j} + 1 \right) \Delta \right] \\
 & + c_{j,i} \left[- 2 \Delta + (1 + v_{kji}) M_{kj} \right] + c_{j-1,i} \left[\left(1 - \frac{1}{4j} \right) \Delta \right] \quad (19)
 \end{aligned}$$

équation à laquelle l'algorithme de l'annexe 2 peut s'appliquer (car elle est de la forme :

$$- W_j c_{j+1,i+1} + X_{j,i} c_{j,i+1} - Y_j c_{j-1,i+1} = Z_{j,i})$$

Cette façon de procéder demande toutefois à être vérifiée par un spécialiste. Pour notre part, nous ne l'avons pas testée car les moyens de calcul à notre disposition (IBM 1130) n'étaient pas assez puissants.

2. Profils de porosité et de densité

Nous avons vu qu'un sol de rizière peut présenter avec la profondeur une forte diminution de θ associée à une augmentation de ρ . Cette variation sera donc encore plus sensible pour le rapport $\frac{\rho}{\theta}$ qui intervient dans l'équation de diffusion. Globalement, cela se traduira par une déformation vers le haut des courbes d'isoconcentration en ammoniac. Cette source d'écart par rapport au modèle isotrope a donc un effet inverse de celui de la percolation, mais avec vraisemblablement une influence moins marquée sur l'évolution de la concentration près du point d'apport du SGU.

Dans le cadre strict du calcul numérique, l'on peut intégrer la variation de $\frac{\rho}{\theta}$ par l'intermédiaire d'une nouvelle expression du facteur v_{kji} :

$$v_{kji} = \frac{\rho_k}{\theta_k} \left(\frac{\partial S}{\partial c} \right)_{k,j,i} \quad (20)$$

IV. RELATION AVEC LE FER OU LE MANGANESE

Après apport d'urée, la somme des carbonates $[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$ sera toujours supérieure à la moitié de la concentration en ammoniacale puisqu'au terme provenant de l'hydrolyse (réaction (7)) s'ajoute un autre lié à la minéralisation de la matière organique (P_{CO_2} entre 0,05 et 0,80 atm d'après PONNAMPERUNA, 1972).

Supposons le pH égal à 8 (la figure 27 montre que cette valeur est dépassée pendant un mois environ pour un SGU de 2 g), la somme des carbonates sera donc supérieure à $12,5 \text{ m mole.L}^{-1}$. La connaissance des pK_{a1} et pK_{a2} des systèmes $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ et $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ permet de calculer la concentration minimale $[\text{CO}_3^{2-}]$ soit $6,82 \times 10^{-5} \text{ mole.L}^{-1}$. La constante de solubilité de la sidérite $[\text{FeCO}_3]$ étant de $3,34 \times 10^{-7}$, l'on voit que la précipitation intervient si $[\text{Fe}^{2+}] \geq 4,90 \times 10^{-3}$ soit une concentration en fer ferreux supérieure à 274 mg.L^{-1} . A pH = 8,5, la précipitation intervient à $16,8 \text{ mg.L}^{-1}$ de Fe^{2+} . Le calcul donne à peu de chose près le même résultat pour le manganèse (précipité MnCO_3).

Ces niveaux de fer ferreux peuvent être rencontrés en amont des bas-fonds (anthropisation par apport de latérite sur la tourbe, RAUNET, 1985) ou dans des zones mal drainées en saison sèche (le fer reste sous forme ferreuse). Par ailleurs, la toxicité du fer ferreux se situe vers 100 à 200 mg.L^{-1} [YOSHIDA, 1981].

Dans le cas du SGU, la précipitation de la sidérite interviendra avant la prise d'azote et ne persistera pas car le prélèvement racinaire diminue le pH. La toxicité Fe^{2+} retrouve donc toute son acuité. Sur les sites définis ci-dessus, deux essais avec suivi de l'ammoniacale au point d'apport ont montré que l'azote n'est pas ou est mal prélevé [GAUDIN et al, 1987b] alors qu'il est disponible. La réponse à l'azote-SGU est mauvaise.

Une solution pour remédier à la toxicité du fer serait de soufrer les 20 premiers centimètres de la rizière car FeS a une plus faible constante de solubilité que FeCO_3 . Mais, la quantité de soufre à utiliser devient prohibitive. Un autre risque est dans ces sols à pH relativement faible de remplacer la toxicité ferreuse par une toxicité H_2S [TANAKA et al, 1968].

Une autre approche serait l'emploi de granules plus gros et leur enrobage avec du soufre. Ceci impose une modification de la géométrie du repiquage comme indiquée sur la figure 31.

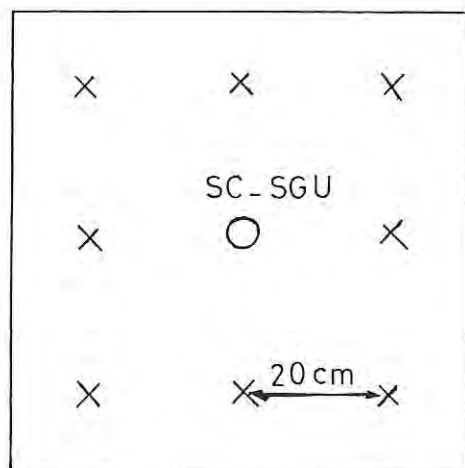


Fig.31 _Proposition pour une nouvelle géométrie de repiquage pour le placement de gros SC-SGU.

Pour avoir la même fertilisation azotée qu'avec la géométrie 20 cm x 20 cm classique, le granule doit être 2,25 fois plus gros. Ainsi à 58 kg N/ha, le SC - SGU fera 4,5 g. Avec de tels granules placés à 15 cm de profondeur, les précipités Fe S et éventuellement Fe CO₃ réduiraient considérablement l'influence nocive du fer dans une sphère de 5 à 12 cm de rayon, soit là où devrait se situer le seuil de toxicité de l'ammoniac. Le mécanisme de l'effet retard pourrait alors être "réamorcé" et agir efficacement.

- C O N C L U S I O N -

Rizière : Ox/Red

Placement profond : $\rightarrow \text{NH}_4^+$ seul

\rightarrow pertes par entraînement superficiel,
volatilisation ammoniacale,
nitrification-dénitrification négligeables

S G U \rightarrow source ponctuelle dans une géométrie sphérique

\rightarrow alcalinité engendrée par l'hydrolyse rapide de l'urée
 . $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ au point d'apport ($\text{pH} = 9$ pour $5\,000\text{ mg.L}^{-1}$ en N ammoniacal)
 . NH_4^+ seul à la périphérie de la sphère de diffusion

Echange d'ions ammonium \rightarrow ralentissement de la diffusion

Riz ; toxicité NH_3 en relation avec le $\text{pH} \rightleftharpoons$ effet retard dans l'absorption racinaire

$\text{NH}_3 \geq 0,45\text{ mM}$ en solution \rightarrow toxicité

$\text{NH}_3 < 0,45\text{ mM}$ $\text{rac-H} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{rac-NH}_4^+$
 $\text{rac-H} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{rac-NH}_4 + \text{H}^+$

Tableau récapitulatif montrant l'importance des différents facteurs, notamment géométriques, en cause dans l'effet supergranule d'urée.

Plusieurs observations ont initié ce travail sur l'effet supergranule d'urée :

- le placement de l'azote uréique ou ammoniacal dans la couche réduite du sol élimine en très grande partie les pertes (écoulement superficiel, nitrification-dénitrification, volatilisation ammoniacale) [DE DATTA, 1981]. L'azote de l'engrais se conserve au cours du temps et son évolution est commandée par le type d'apport (géométrie de placement, quantité, date), le sol (porosité, capacité d'échange, taux de percolation, etc.) et le prélèvement racinaire (géométrie de repiquage, variété, etc.). L'allure curviligne de la courbe de réponse à l'azote SGU [SAVANT et al, 1983 ; D'ONOFRIO et al, 1984] illustre l'interaction de ces facteurs.
- le coefficient réel d'utilisation de l'azote par les parties aériennes du riz varie en fonction de la géométrie de placement de l'urée : 50 % et 65 % respectivement pour les géométries plane et ponctuelle sur la Mahaas clay de l'IRRI [CAO et al, 1984b]. C'est la manifestation la plus spectaculaire de l'effet supergranule.
- la réponse à l'azote - SGU est mauvaise dans les sols filtrants ou à CEC faible [SAVANT et al, 1983].

Prises ensemble, elles permettaient de relier l'efficacité des SGU à une moindre dispersion de l'azote dans le sol. Dès lors, nous nous sommes attachés à son étude.

A la fin de ce travail, il apparaît que cette approche était seulement partiellement fondée car l'effet supergranule résulte du rôle contradictoire joué par l'ammoniac NH_3 vis-à-vis du riz : toxique à haute concentration, préféré à l'ammonium à basse concentration. Cette découverte n'a toutefois été rendue possible que parce que la modélisation de la diffusion a nécessité l'emploi ou la mise au point d'une méthodologie adaptée, que ce soit au niveau mathématique ou expérimental.

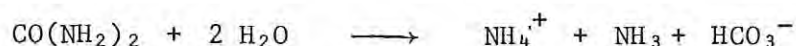
Les différents problèmes théoriques ont été les suivants :

- choisir un système de coordonnées dans lequel écrire l'équation de diffusion : la symétrie sphérique est évidente dans le cas de rizière non filtrante et à profil de porosité et de densité uniforme.

- schématiser la source : la représentation instantanée et ponctuelle est la plus simple.
- résoudre numériquement l'équation de diffusion contenant le terme perturbateur lié à l'échange d'ammoniaque entre la solution et la matrice solide du sol. L'algorithme de calcul a été adapté d'un article de PINNER et NYE [1982].

Au niveau expérimental, les méthodes retenues initialement pour le dosage des formes d'azote en solution se sont montrées adaptées au problème : méthodes colorimétriques pour l'ammoniaque (bleu d'indophénol avec tampon phosphate) et l'urée (diacétylmonoxime associée à la thiosemi-carbazide), méthode ionométrique pour le nitrate (électrode spécifique). La méthode de prélèvement est restée la même dans son principe [GAUDIN et al, 1985b] mais les bougies en céramique poreuse ont dû être adaptées : essentiellement, réduction de taille ; accessoirement, modification de forme de l'embout préleveur (hémisphérique → plat). Ceci a permis d'assurer leur localisation précise, la position privilégiée étant au point d'apport du SGU ou à son contact. Après coup, il apparaît toutefois qu'un dispositif de petites électrodes (électrode spécifique pour l'ammonium, et électrode pH) tel que celui utilisé par JI KUO-LIANG et WANG JING-HUA [1978] pour suivre l'évolution de l'azote après placement d'un petit granule de bicarbonate d'ammonium ($\varnothing \approx 5$ mm) aurait été aussi approprié, sinon plus si l'on tient compte de la perturbation introduite par le prélèvement.

Le point crucial de la modélisation a consisté à résoudre ensemble les problèmes liés à la détermination de l'isotherme d'échange et à l'influence de l'alcalinité. Il s'est révélé ensuite à l'odeur et à la couleur des solutions prélevées que c'était là qu'il fallait chercher la clé du problème supergranule. Ceci tient dans l'écriture de la réaction d'hydrolyse :



L'urée étant correctement enfouie et le sol étant saturé, il ne peut y avoir échange de CO_2 avec l'atmosphère extérieure [à la différence des situations en sols "secs" étudiées par RACHHPAL-SINGH et NYE (1984b, 1986a,b,c,d)]. Il y a donc conservation des carbonates ; l'ammoniaque diffuse avec HCO_3^- et le pH ne peut dépasser 9,25 (tampon $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$).

Ceci est valable quand l'urée est amenée uniformément dans une boîte sans contact avec l'extérieur ou sous forme supergranule. C'est ce que nous avons appelé l'équilibre local de l'ammoniaque. L'isotherme obtenue par ce protocole expérimental est dite "modifiée". Elle s'est avérée de Freundlich avec un exposant voisin de $1/2$.

Un autre problème a été de tenir compte de la persistance de l'urée sous forme de composés urée-molécules organiques dans le cas d'un apport au repiquage. Ceci a été résolu en divisant le processus de diffusion en deux phases : une phase "virtuelle" de diffusion de l'urée dont la durée τ est définie par une formule empirique et correspond à un temps théorique d'hydrolyse totale, une phase de diffusion (avec échange) de l'ammoniaque.

Appliqué aux données (porosité, densité, coefficient de diffusion, isotherme d'adsorption) du seul sol d'Arivonimamo, ce modèle décrit de façon très satisfaisante l'évolution de la distribution de l'ammoniaque non seulement dans ce sol mais aussi sur un autre site étudié à Madagascar, Ambohitrakoho et enfin produit des courbes d'isoconcentration en ammoniaque se recalant assez bien sur celles expérimentales de SAVANT et DE DATTA [1980] reprises par SAVANT et al [1983] (Mahaas clay de l'IRRI). Ceci explique que quelle que soit la variable d'observation du phénomène S G U, à savoir l'ammoniaque total (Mahaas clay), l'ammoniaque en solution (Arivonimamo, Ambohitrakoho), ou l'ammoniac (obtenu à partir d'une mesure conjointe de pH à Ambohitrakoho), il y a recoupement des résultats. Ceci apparaît le plus clairement lorsqu'intervient le prélèvement racinaire et nous a d'ailleurs vraisemblablement aidé dans la compréhension de l'effet S G U. Le schéma récapitulatif (Fig. 32) en est l'illustration.

La concentration en ammoniaque est une fonction de la variable d'espace r (distance au point d'apport du S G U) et du temps t . Elle peut être représentée dans l'espace pour un instant donné (c'est alors la figure de distribution A) et en fonction du temps pour une position donnée (courbe d'évolution B). La superposition des axes d'espace et de temps intègre les deux observations suivantes tirées de la comparaison respectivement avec le sol nu (en A à droite) et le modèle (en B) :

- le prélèvement racinaire intervient à peu près au niveau de la courbe 501 mg.dm^{-3} au temps 28 j (A) ;

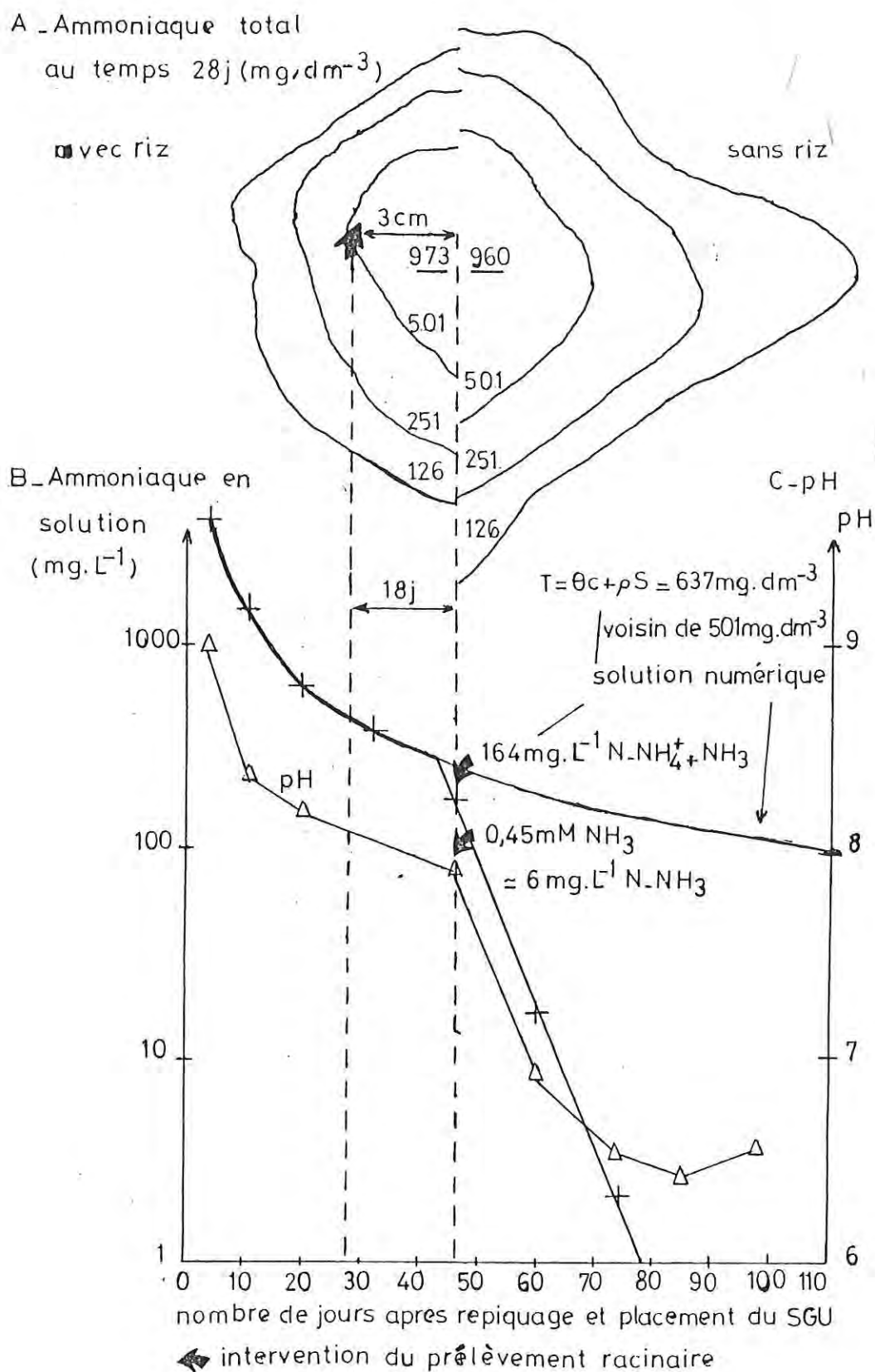


Fig.32 - Schéma récapitulatif : SGU de 2g .

A : SAVANT et DE DATTA (1980) , SAVANT et al (1983)

BC: GAUDIN et al (1987 b)

- le début du prélèvement au point d'apport intervient au temps 46 j (B).

Ces observations indépendantes sont compatibles puisque le début du prélèvement racinaire en B a lieu à 6 mg.L^{-1} en N-NH_3 ou 164 mg.L^{-1} en N ammoniacal ou encore en rentrant cette donnée dans le modèle à 637 mg.dm^{-3} en azote ammoniacal échangeable. Cette dernière valeur est relativement voisine des 501 mg.dm^{-3} retenus au vu de la figure A.

L'ajustement des axes se fait donc sur les couples de points (3 cm en A, 28 j en B) et (0 cm en A, 46 j en B) ce qu'on obtient par une réduction adéquate des figures.

La progression des racines de la périphérie vers le point d'apport semble alors presque mécanique. En fait, la figure C lui donne une interprétation simple ; elle résulte du double rôle de l'ammoniac NH_3 : toxicité au-dessus de 0,45 mM environ, absorption de l'ammoniaque en-dessous assurant probablement pour de très faibles teneurs en NH_3 un rôle d'amorce à la périphérie. L'ammoniac contrôle donc la prise d'azote du SGU par le riz irrigué. Il est remarquable également de constater que le prélèvement racinaire peut s'interpréter dans ce schéma comme le processus inverse de la diffusion. En effet, la relation caractéristique de la diffusion est $r = (Dt)^{1/2}$. Appliquée à l'avancée du front racinaire [$3 \text{ cm} = (0,5 \text{ cm}^2/\text{jour} \times 18 \text{ jour})^{1/2}$], elle redonne approximativement la valeur du coefficient de diffusion de l'azote dans le sol ($0,547 \text{ cm}^2/\text{jour}$).

Cette approche de l'effet-supergranule est plus complète que celle de l'effet retard. A posteriori, il apparaît d'ailleurs que sa mise en évidence dans l'essai comparatif SGU/urée en bande a été favorisée par un apport tardif de l'azote (21 jours après repiquage). En effet, les racines ont alors déjà exploré le sol, la mise en place du SGU se traduit presque tout de suite par une bouffée d'ammoniac (le paramètre τ peut être estimé à 3 jours) toxique pour les racines ; celles-ci vont s'y adapter progressivement. Dans le cas d'un apport au repiquage, ce "stress" n'a pas lieu, l'effet retard existe toujours mais est moins marqué ; par contre, la plante peut manquer d'azote en fin de cycle. La différence entre les deux situations devrait être confirmée par l'évolution du marquage de la plante (SGU- ^{15}N) [essai cinétique de prélèvement de l'azote sur le même sol d'Ariyonimamo, en cours de dépouillement, DUPUY].

Au terme de ce travail, il convient de réfléchir sur les problèmes non encore résolus qui sont autant de perspectives de recherche. Deux d'entre eux ont seulement été abordés :

- la modélisation en sols filtrants ou à profils de porosité et densité variables ;
- la précipitation de sidérite FeCO_3 (ou bien de MnCO_3) dans le cas de sols riches en fer ferreux (avec risque de toxicité pour le riz) et les moyens d'y remédier (enrobage avec du soufre, nouvelle géométrie de placement et de repiquage, SGU plus gros).

Signalons d'autres problèmes en suspens :

- la rétrogradation d'ions ammonium dans les sols riches en illite ou vermiculite,
- le rôle de l'alcalinité dans l'adsorption plus élevée de l'ammoniaque sur la matrice solide du sol,
- l'effet de stimulation de la prise d'azote du sol en relation avec l'alcalinité et le meilleur développement racinaire,
- l'importance des propriétés chimiques du sol et des apports d'éléments minéraux (phosphore, potassium, etc.).

Pour clore ici ce sujet, il nous faut revenir sur l'expression "engrais-bonbon" employée par les paysans pour décrire l'effet supergranule. Elle était prémonitoire dans la mesure où le riz "suce" véritablement l'ammoniac provenant du SGU. Il est d'ailleurs paradoxal qu'on ne l'ait pas recherché là plus tôt (à notre connaissance) étant donné les nombreux travaux effectués sur la volatilisation ammoniacale.

- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -

- ANGLADETTE A. 1966
Le riz.
Paris, Maisonneuve, 930 p.
- ARDAKANI M.S., REHBOCK J.T., Mc LAREN A.D. 1973
Oxidation of nitrite to nitrate in a soil column.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 37 : 53-56
- ARDAKANI M.S., REHBOCK J.T., Mc LAREN A.D. 1974
Oxidation of ammonium to nitrate in a soil column.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 38 : 96-99
- ARDAKANI M.S., BELSER L.W., Mc LAREN A.D. 1975
Reduction of nitrate in a soil column during continuous flow.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 39 : 290-294
- ARDAKANI M.S., Mc LAREN A.D. 1977
Absence of local equilibrium during ammonium transport
in a soil column.
Soil Sci. Soc. Am. J. 41 : 877-879
- BENNETT A.C., ADAMS F. 1970
Concentration of NH_3 (aq) required for incipient NH_3 toxicity
to seedlings.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 34 : 259-263
- BERTHELOT M.P. 1859
Revue de Chimie Appliquée, Paris, p. 284
- BERYLAND O.S., GAVRILOVA R.I., PRUDNIKOV. 1962
(traduit du russe par P. BASU)
Tables of integral error functions and Hermite polynomials.
Oxford, Pergamon Press, 163 p.

- BONNEAU M., SOUCHIER B. 1979
Pédologie. 2 - Constituants et propriétés du sol.
Paris, Masson, 459 p.

- BOUSQUET B., BON R., GIROD F.X., DREUX C. 1971
Application de la diacétylmonoxime en présence de thiosemicarbazide
au dosage de l'urée dans les milieux biologiques.
Bul. Soc. Méd. Chir. Hôp. Form. San. Arm. 3, 307-315

- BOUWMEESTER R.J.B., VLEK P.L.G. 1981
Rate control of ammonia volatilization from rice paddies.
Atmospheric Environment, 15 : 131-140

- BREMNER J.M. 1965
Methods of soil analysis. Part 2.
American Society of Agronomy p. 1179-1237

- BURDIN S., EGOUMENIDES C. 1973
Détermination de l'azote ammoniacal et nitrique dans les sols
et les eaux. Méthodes de dosage automatique.
L'Agron. Trop. 28(12) : 1193-1199

- BYRNES B.H., VLEK P.L.G., CRASWELL E.T. 1979
The promises and problems of urea supergranules for rice production.
Proc. Final Inputs Review Meeting p. 75-83
East-West Center, Honolulu, Hawaii

- CALVET R., GRAFFIN Ph. 1974
Description mathématique des phénomènes de transport des
solutions aqueuses dans les milieux poreux.
Ann. Agron., 25(2-3) : 123-155

- CAO Z.H., DE DATTA S.K., FILLERY I.R.P. 1984a
Effect of placement methods on floodwater properties and recovery
of applied nitrogen (^{15}N -labelled urea) in wetland rice.
Soil Sci. Soc. Am. J. 48 : 196-203

- CAO Z.H., DE DATTA S.K., FILLERY I.R.P. 1984b
Nitrogen-15 balance and residual effects of urea-N in wetland rice fields as affected by deep placement techniques.
Soil Sci. Soc. Am. J. 48 : 203-208

- CHEN R.Y., ZHU Z.L. 1982
Characteristics of the fate and efficiency of nitrogen in supergranules of urea.
Fert. Res. 3 : 63-72

- CORWIN D.L. 1986
A one-dimensional model of chemical diffusion and sorption in saturated soil and aquatic systems.
J. Environ. Qual., 15 : 173-182

- CRANK J. 1975
The mathematics of diffusion.
Oxford, Clarendon Press, 347 p.

- CRANK J., NICHOLSON P. 1947
A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat conduction type.
Proc. Camb. Phil. Soc. 43 : 50-67

- CRASWELL E.T., DE DATTA S.K., WEERARATNE C.S., VLEK P.L.G. 1985
Fate and efficiency of nitrogen fertilizers applied to wetland rice.
I - The Philippines.
Fert. Res. 6(1) : 49-63

- CRASWELL E.T., VLEK P.L.G. 1979
Fate of fertilizer nitrogen applied to wetland rice.
in : Nitrogen and Rice, Los Banos, IRRI, p. 175-192

- CREAMER F.L., FOX R.H. 1980
The toxicity of banded urea or diammonium phosphate to corn as influenced by soil temperature, moisture and pH.
Soil Sci. Soc. Am. J. 44 : 296-300

- DE DATTA S.K. 1978
Fertilizer management for efficient use in wetland rice soils.
In : Soils and Rice, Los Banos - IRRI, p. 671-702

- DE DATTA S.K. 1981
Principles and practices of rice production.
New York, John Wiley and Sons 618 p.

- DE DATTA S.K., MAGNAYE C.P. 1969
A survey of the forms and sources of fertilizer nitrogen
for flooded rice.
Soils and Fertilizers 32(2) : 103-109

- DE JONG E. 1976
Inexpensive micro-soil solution sampler.
Can. J. Soil Sci. 56 ; 315-317

- DELAUNE R.D., PATRICK W.M.H. 1970
Urea conversion to ammonia in waterlogged soils.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 34 ; 603-607

- D'ONOFRIO G. 1982
Voir PROGRAMME ENGRAIS MALGACHE. 1982

- D'ONOFRIO G., RAVOHITRARIVO C.P., DUPUY J., GAUDIN R. 1984
Effets comparés de l'application de perlurée et de supergranules
d'urée sur riz inondé à Madagascar.
Document conjoint Ministère de la Production Agricole et de la Réforme
Agraire, Ministère de l'Enseignement Supérieur, Ministère de la Recherche
Scientifique et de la Technologie pour le Développement. 21 pages

- DOUGLAS L.A., BREMNER J.M. 1970
Colorimetric determination of microgram quantities of urea.
Analytical Letters 3(2) : 79-87

- DUPUY J., GAUDIN R., D'ONOFRIO G.
Soumis pour publication
Coefficients d'utilisation de l'urée par le riz inondé.
Effets de la forme et de la profondeur des apports.

- DURAND R. 1980
Variations saisonnières de la concentration des solutions et
des gaz du sol en milieu crayeux.
Sci. Sol, 3 : 217-229

- FARDEAU J.C., GUIRAUD G. 1974
Utilisation des filtres millipores en chimie du sol : application à la
caractérisation des cinétiques de dilution isotopique des ions dans le
sol.
Ann. Agron. 25(1) : 113-117

- FOCHT D.D. 1979
Microbial kinetics of nitrogen losses in flooded soils.
In : Nitrogen and Rice, Los Banos, IRRI, p. 119-134

- FRIED J.J., COMBARNOUS M.A. 1971
Dispersion in porous media.
Advances in hydroscience 7 : 169-282

- FRIED M., ZSOLDOS F., VOSE D.B., SHATOKHIN I.L. 1965
Characterizing the NO_3^- and NH_4^+ uptake process of rice plants
by use of ^{15}N labelled NH_4NO_3 .
Physiol. Plant 18 : 313-320

- GASSER J.K.R. 1964
Urea as a fertilizer.
Soils and Fertilizers 27(3) : 175-180

- GASSER J.K.R., ROSS G.J.S. 1975
The distribution in the soil of aqueous ammonia injected under grass.
J. Sci. Fd. Agric. 26 : 719-729

- GAUDIN R., DUPUY J., RANAIVO J. 1985
Les bougies poreuses, un outil pour suivre NH_4^+ et NO_3^-
en solution dans les sols de rizières.
a. Etude bibliographique
b. Etude expérimentale.
L'Agron. Trop. 40-1 : 26-39

- GAUDIN R., DUPUY J., BOURNAT Ph. 1987a
Suivi du contenu en azote de la solution du sol d'une rizière
après placement d'urée.
A paraître dans le numéro 42-1 de l'Agron. Trop.

- GAUDIN R., DUPUY J., RABEHARISOA L. 1987b
ATP Bas-Fond, Rapport de campagne 1986-1987,
LRI Tananarive, 38 p., 6 fig.

- GAUDIN R.
Soumis pour publication
Mise en évidence d'une contribution séparée des phénomènes de diffusion
et de prélèvement racinaire dans l'évolution de la concentration en
ammoniaque au point d'apport d'un supergranule d'urée.

- GIODANO P.M., MORTVEDT J.M. 1970
Release of nitrogen from sulfur-coated urea in flooded soils.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 34 : 849-862

- GORDON A.R. 1937
The diffusion constant of an electrolyte and its relation
to concentration.
J. Chem. Phys. 5 : 522-526

- GOSTING L.J., AKELEY D.F. 1952
A study of the diffusion of urea in water at 25°C with the Gouy
interference method.
J. Am. Chem. Soc. 74 : 2058-2060

- GUROVITCH E., AVNIMELECH Y. 1977
The distribution of ammonium ion from a localized source into the soil.
Plant and Soil 46(1) : 101-111

- HADJIDEMETRIOU D.G. 1982
Comparative study of the determination of nitrates in calcareous soils
by the ion-selective electrode, chromotropic acid and phenoldisulphonic
acid.
Analyst, 107 : 25-29

- HILLEL D. 1980
Fundamental of soil physics.
New York, Academic Press, 413 p.

- HUNT H.W., ADAMSEN F.J. 1985
Empirical representation of ammonium adsorption in two soils.
Soil Sci. 139(3) : 205-210

- IBRAHIM M.E., AWADALLA E.A., EL-DIN M.M.B., KASSIM A.S. 1984
Effect of rate of urea application and soil moisture on the
behaviour of urea in soil.
Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde 147(2) : 177-186

- I R R I. 1979
Physical and chemical properties of rainfed rice soils as affected by
cropping systems and crop residue management.
In : Annual Report for 1979, Los Banos, I R R I, p. 321-327

- JARREL W.M., BOERSMA L. 1980
Release of urea by granules of sulfur-coated urea.
Soil Sci. Soc. Am. J. 44 : 418-422

- JI KUO-LIANG, WANG JING-HUA. 1978
Application of micro-electrodes for the study of release of granulated
ammonium bicarbonate in paddy soils.
Acta Pedologica Sinica. 15(2) : 182-186

- JOURDAN O. 1979
Elements pour la fabrication et la mise en oeuvre des tensiomètres
à mercure.
Bulletin du G.F.H.N. 6 : 53-64

- KEERTHISINGHE G., MENGEL K., DE DATTA S.K. 1984
The release of nonexchangeable ammonium (15-N labelled) in
wetland rice soils.
Soil Sci. Soc. Am. J. 48(2) : 291-294

- KISTIAKOWSKY G.B., SHAW W.H.R. 1953
On the mechanism of the inhibition of urease.
J. Amer. Chem. 75 : 866-871

- KOWALENKO C.G., CAMERON D.R. 1976
Nitrogen transformations in an incubated soil as affected by combinations of moisture content and adsorption-fixation of ammonium.
Can J. Soil Sci. 56 : 63-70

- KUMAR V., WAGENET R.J. 1985
Salt effects on urea hydrolysis and nitrification during leaching through laboratory columns.
Plant and Soil 85(2) : 219-277

- LICHNEROWICZ A. 1955
Algèbre et analyse linéaires.
Paris, Masson

- MANSELL R.S., SELIM H.M., CALVERT D.V., STEWART E.H., ALLEN L.H., GRAETZ D.A., FISKELL J.G.A., ROGERS J.S. 1980
Nitrogen and water distributions in fertilized sandy soil during irrigation and drainage.
Soil Sci. Soc. Am. J. 44 : 95-102

- MARTÍNEZ A., DIAMOND R.B., DHUA S.P. 1983
Agronomic and economic evaluation of urea placement and sulfur-coated urea for irrigated paddy in farmers' fields in eastern India.
Paper Series IFDC P-4, 18-XXIV pp.

- MIKKELSEN D.S., DE DATTA S.K., OBCEMEA W.N. 1978
Ammonia volatilization losses from flooded rice soils.
Soil Sci. Soc. Am. J. 42 : 725-730

- MILHAM P.J., AWAD A.S., PAULL R.E., BULL J.E. 1970
Analysis of plants, soils, and waters for nitrate by using an ion-selective electrode.
Analyst, 95 : 751-757

- MITSUI S. 1955
Inorganic Nutrition, Fertilization and Soil Amelioration for
Lowland Rice.
Tokyo, Yokendo Press

- MONREAL C., MC GILL W.B., NYBORG M. 1986
Spatial heterogeneity of substrates : effects on hydrolysis,
immobilization and nitrification of urea-N.
Can. J. Soil Sci. 66(3) : 499-511

- MOORE W.J. 1972
Physical Chemistry, 4th Ed.
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey

- MORTIMER C.H. 1941
The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes.
J. Ecol. 29 : 280-329

- NAGPAL N.K. 1982
Comparison among and evaluation of ceramic porous cup soil water
samplers for nutrient transport studies.
Can. J. Soil Sci. 62 : 685-694

- NEWMAN A.C.D., OLIVER S. 1966
Isotopic exchange of fixed ammonium.
J. Soil Sci. 17(1): 159-174

- NOVOZAMSKY I., VAN ECK R., VAN SCHOUWENBURG J. Ch., WALINGA I. 1974
Total nitrogen determination in plant material by means of the
indophenol-blue method.
Neth. J. Agri. Sci. 22 : 3-5

- NYE P.H. 1966
The measurement and mechanism of ion diffusion in soils.
I. The relation between self diffusion and bulk diffusion.
J. Soil Sci. 17(1) : 16-23

- NYE P.H. 1972
The measurement and mechanism of ion diffusion in soils.
VIII. A theory for the propagation of changes of pH in soils.
J. Soil Sci. 23(1) : 82-92

- NYE P.H. 1979
Diffusion of ions and uncharged solutes in soils and soil clays.
Advances in Agronomy 31 : 225-272

- OTCHERE-BOATENG J., BALLARD T.M. 1978
Urea fertilizer effects on dissolved nutrient concentrations in
some forest soils.
Soil Sci. Soc. Am. J. 42 : 503-508

- OVERREIN L.N., MOE P.G. 1967
Factors affecting urea hydrolysis and ammonia volatilization in soil.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 31 : 57-61

- PANG P.L., HEDLIN R.A., CHO C.M. 1973
Transformation and movement of band applied urea, ammonium sulfate, and
ammonium hydroxide during incubation in several Manitoba soils.
Can. J. Soil Sci. 53 : 331-341

- PATNAIK S., RAO M.V. 1979
Sources of nitrogen for rice production.
In : Nitrogen and Rice, Los Banos, IRRI, p. 25-43

- PATRICK W.H.Jr., TUSNEEM M.E. 1972
Nitrogen loss from flooded soils.
Ecology 53 : 735-737

- PATRICK W.H.Jr., REDDY K.R. 1976
Nitrification-denitrification reactions in flooded soils and
sediments ; dependance on oxygen supply and ammonium diffusion.
J. Environ. Qual. 5 : 469-472

- PATRICK W.H.Jr., REDDY K.R. 1977
Fertilizer nitrogen reactions in flooded soils.
Pages 275-281 in Society of the Science of Soil and Manure : Japan.
Proceedings of the International Seminar on Soil Environment and
Fertilizer Management in Intensive Agriculture (SEFMIA), Tokyo, Japan.

- PEDRAZZINI F.R., TARSITANO R. 1986
Ammonia volatilization from flooded soil following urea application.
Plant and Soil 91 : 101-107

- PERRY R.H., CHILTON C.H. 1973
Chemical Engineer's Handbook.
New-York, ed. Mc Graw-Hill, 5ème edition

- PIERI C. 1979
Etude de la composition de la solution d'un sol sableux cultivé au
Sénégal à l'aide de capteurs en céramique poreuse.
L'Agron. Trop. 34(1) : 9-22

- PINNER A., NYE P.H. 1982
A pulse method for studying effects of dead-end pores, slow equilibra-
tion and soil structure on diffusion of solutes in soil.
J. Soil Sci. 33 : 25-35

- PONNAMPERUNA F.N. 1955
The chemistry of submerged soils in relation to the growth and
yield of rice.
Ph. D. Thesis, Cornell University, 414 p.

- PONNAMPERUNA F.N. 1972
The chemistry of submerged soils.
Adv. Agron. 24 : 29-96

- PONNAMPERUNA F.N., MARTINEZ E., LOY T. 1966
Influence of redox potential and partial pressure of carbon dioxide
on pH values and the suspension effect of flooded soils.
Soil Sci. 101(6) : 421-431

- PRASAD R., REDDY K.R. 1977
Effects of sulphur drugs on nitrification of urea in soils.
Plant and Soil 48 : 11-18
- PRIGOGINE Y. 1962
Non-equilibrium statistical mechanics.
Monog. Statistical Physics, Wiley, New-York
- PROGRAMME ENGRAIS MALAGASY. 1982
Rapport de fertilisation azotée. Comparaison de deux formes d'engrais azoté : perlurée, supergranule d'urée.
Ministère de la Production Agricole et de la Réforme Agraire, 42 p.
- RACHHPAL-SINGH, NYE P.H. 1984a
The effect of soil pH and high urea concentrations on urease activity in soil.
J. Soil Sci. 35 : 519-527
- RACHHPAL-SINGH, NYE P.H. 1984b
Diffusion of urea, ammonium and soil alkalinity from surface applied urea.
J. Soil Sci. 35 : 529-538
- RACHHPAL-SINGH, NYE P.H. 1986
A model of ammonia volatilization from applied urea.
 - a. Development of the model
 - b. Experimental testing
 - c. Sensibility analysis, mechanisms, and applications
 - d. Effect of method of urea applicationJ. Soil Sci. 37 : 9-40
- RADOV A.C., POUSTOBOÏ I.B., KOROLKOV A.B. 1985
Pratique d'Agrochimie.
Moscou, Agropromisdat, pp. 160-164

- RANAIVO J. 1985
Etude cinétique de la variation de la concentration en $N-NH_4^+$ de la solution d'un sol de rizière après apport en profondeur de super-granules d'urée ("Point - Placement").
DEA de Sciences Biologiques Appliquées.
Tananarive, Université de M/car 46 p.

- RAO P.S.C., JESSUP R.E. 1984
Simulation of nitrogen dynamics in flooded soils.
Soil Sci. 138(1) : 54-62

- RAUNET M. 1985
Les bas-fonds en Afrique et à Madagascar : géomorphologie, géochimie, pédologie, hydrologie.
Z. Geomorph . N.F., suppl. Bd-52, Mars 1985 : p. 25-62

- REDDY K.R., PRASAD R. 1975
Studies on the mineralisation of urea and nitrification inhibitor treated urea in soil.
J. Soil Sci. 26 : 304-312

- REDDY K.R., PATRICK W.H., PHILLIPS R.E. 1976
Ammonium diffusion as a factor in nitrogen loss from flooded soils.
Soil Sci. Soc. Am. J. 40 : 528-533

- RICHTMYER R.D., MORTON K.W. 1967
Difference method for initial value problems.
New-York, John Wiley and Sons, 2nd edition, 405 p.

- RODIER J. 1975
L'analyse de l'eau. Tome I.
Paris, Dunod, 5ème édition, 629 p.

- SAVANT N.K. 1979
Report, Agronomy Department, IRRI, Los Banos

- SAVANT N.K., DE DATTA S.K. 1979a
Nitrogen release patterns from deep placement sites of urea in a wetland rice soil.
Soil Sci. Soc. Am. J. 43 : 131-134

- SAVANT N.K., DE DATTA S.K. 1979b
An undisturbed core sampling and sectioning technique for wetland rice soils.
Comm. Soil Sci. Plant Anal. 10(4) : 775-783

- SAVANT N.K., DE DATTA S.K. 1980
Movement and distribution of ammonium-N following deep placement of urea in a wetland rice soil.
Soil Sci. Soc. Am. J. 44 : 559-565

- SAVANT N.K., DE DATTA S.K. 1982
Nitrogen transformations in wetland rice soils.
Advances in Agronomy 35 : 241-305

- SAVANT N.K., DE DATTA S.K., CRASWELL E.T. 1982
Distribution patterns of ammonium nitrogen and ^{15}N uptake by rice after deep placement of urea supergranules in wetland soil.
Soil Sci. Soc. Am. J. 46 : 567-573

- SAVANT N.K., CRASWELL E.T., DIAMOND R.B. 1983
Use of urea supergranules for wetland rice : a review.
Fertilizer News 28(8) : 27-35

- SAVANT N.K., JAMES A.F., MAC CLELLAN G.H. 1985
Effect of soil submergence on urea hydrolysis.
Soil Sci. 140(2) : 81-88

- SCHÖN H.G., MENGEL K., DE DATTA S.K. 1985
The importance of initial exchangeable ammonium in the nitrogen nutrition of lowland rice soils.
Plant and Soil 86 : 403-413

- SHIORI M. 1941
On the denitrification in paddy soils [in Japanese].
Kagaku 11 : 24

- SPOSITO G. 1981
The thermodynamics of soil solutions.
Oxford, Clarendon Press, 223 p.

- STEPHEN H., STEPHEN T. 1964
Solubilities of inorganic and organic compounds. Vol. I.
New York, Mac Millan Co.

- SUDHAKARA K., PRASAD R. 1986
Ammonia volatilization losses from prilled urea, urea supergranules (USG) and coated USG in rice fields.
Plant and Soil 94 : 293-295

- TANAKA A., MULLERIYAWA R.P., YASU T. 1968
Possibility of hydrogen sulfide induced iron toxicity of the rice plant.
Soil Science and Plant Nutrition 14(1) : 1-6

- TASLIM H., VERSTRAETEN L.M.J. 1977
Effect of slow-release nitrogen fertilizers on the growth and yield of flooded rice.
Proc. Symp. IAEA, FAO and Agrochimica 349-357

- THOMAS J., PRASAD R. 1982
On the nature of mechanisms responsible for the higher efficiency of urea supergranules for rice.
Plant and Soil 69(1) : 127-130

- VACHAUD G., VAUCLIN M., IMBERNON J., PIERI C., DANCETTE C., DATTA S. 1982
Etude des pertes en eau et en matières minérales sous culture considérant la variabilité spatiale du sol.
In : 12^e Congrès International de Sciences du sol, New Delhi, Inde, Février, 34 p.

- VAN SLYKE D.D., HILLER A. 1933
Determination of ammonia in blood.
J. Biol. Chem. 102 : 499-504

- VELLY J, 1967
Influence de la localisation de l'azote et du phosphore en rizière
sur leur absorption étudiée avec les isotopes ^{15}N et ^{32}P .
L'Agron. Trop. 22(4) : 364-376

- VELLY J., CELTON J., ROCHE P. 1967
Fertilisation de fond en rizière à Madagascar.
in ; C.R. Colloque sur la fertilité des sols tropicaux.
Tananarive, 19-25 novembre 1967, Tome I, pages 916 à 988

- VENTURA W.B., YOSHIDA T. 1977
Ammonia volatilization from a flooded tropical soil.
Plant and Soil 46 : 521-531

- VLEK P.L.G., CRASWELL E.T. 1979
Effect of nitrogen sources and management on ammonia
volatilization losses from flooded soil.
Soil Sci. Soc. Am. J. 43 : 352-358

- VLEK P.L.G., CRASWELL E.T. 1981
Ammonia volatilization from flooded soils.
Fert. Res. 2 : 227-245

- VLEK P.L.G., STUMPE J.M. 1978
Effect of solution chemistry and environmental conditions in
ammonia volatilization losses from aqueous systems.
Soil Sci. Soc. Am. J. 42 : 416-421

- VLEK P.L.G., STUMPE J.M., BYRNES B.H. 1980
Urease activity and inhibition in flooded soil systems.
Fertilizer Research 1(13) : 191-202

- WETSELAAR W. 1985
Deep point-placed urea in a flooded soil : a mechanistic view.
Special Publication IFDC Center SP-6, 7-14
Muscle Shoals, Alabama, USA

- YOSHIDA S. 1981
Fundamentals of rice crop science.
IRRI, Los Banos (Philippines), 269 p.
- YOUNGDAHL L.J., PACHECO R., STREET J.J., VLEK P.L.G. 1982
The kinetics of ammonium and nitrate uptake by young rice plants.
Plant and Soil, 69 : 225-232
- ZADOROJNY C., SAXTON S., FINGER R. 1973
Spectrophotometric determination of ammonia,
J. Water Pollut. Control Fed. 45(5) : 905-912
- ZIMMERMANN C.F., PRICE M.T., MONTGOMERY J.R. 1978
A comparison of ceramic and teflon in situ samplers for nutrient
pore water determinations.
Estuar. Coast. Mar. Sci., 7 : 93-97

- A N N E X E S -

I. Dosages

1. Méthodes

a - Urée

b - Ammonium

c - Nitrate

2. Tableaux de résultats

II. Diffusion

1. Diffusion et dispersion en milieu saturé

a - Diffusion

b - Dispersion

c - Equation générale avec échange

d - Méthodes de mesure des coefficients de diffusion

2. Méthode de résolution numérique de l'équation de diffusion

3. Listing de résultat (Sol d'Arivonimamo-III ; supergranule d'urée
de 2 g)

- A N N E X E S -

I. DOSAGES

1. Méthodes

a)- Urée

Réactifs

- solution colorante

diacétylmonoxime	3,5 g
thiosemicarbazide	0,67 g
eau distillée qsp	1 000 ml

se conserve à température ambiante en flacon verre jaune pendant 1 mois

- solution oxydante : 1 ml solution A + 999 ml solution B

. solution A

FeCl ₃ , 6 H ₂ O	1,5 g
H ₃ PO ₄ à 85 % (d = 1,7)	30 ml
eau distillée qsp	100 ml

. solution B

H ₂ SO ₄ (d = 1,83)	200 ml
eau distillée qsp	1 000 ml

- solution étalon d'urée molaire

Dosage

Dans chaque tube à essai, mettre :

- . 4 ml d'échantillon
- . 2 ml de solution colorante
- . 2 ml de solution oxydante

Mélanger soigneusement.

Placer au bain-marie à 100°C 10 minutes exactement.

Refroidir sous un courant d'eau froide.

Mesurer la D.O. à 520 nm.

La coloration est stable pendant quelques heures.

Gamme-étalon

Diluer deux fois la solution molaire d'urée au cinquantième:

$$\frac{1}{50} \times \frac{1}{50} = \frac{1}{2\ 500}$$

numéro	0	1	2	3	4
volume de solution M/2 500	0	1	2	3	4
volume d'eau distillée	4	3	2	1	0
concentration mg.L ⁻¹ N-CO(NH ₂) ₂	0	2,8	5,6	8,4	11,2

b)- ammonium

Réactifs

- solution phénolsodique

phénol 25 g
NaOH 0,1 g
eau distillée qsp 1 000 ml

le brunissement n'est pas gênant ; pH = 7,75

- nitroprussiate de sodium

nitroprussiate de sodium à 10 % 100 ml
acide acétique pur 100 ml

solution à diluer au 1/100 avant chaque série de dosage. Non diluée, se conserve à l'obscurité totale pendant plusieurs mois.

- tampon phosphate hypochlorite de sodium

. solution A

Na₂ H PO₄, 12 H₂O 179,1 g (0,5 M)
ou Na₂ H PO₄ 70,98 g
Na OH 6 g
eau distillée qsp 1 000 ml

. solution B

Eau de Javel du commerce à 28° chlorométrique ; se conserve quelques jours

Avant le dosage, mélanger 27 volumes A + 1 volume B

- NH₄⁺ étalon à 100 mg N-NH₄⁺ par litre

(NH₄)₂ SO₄ 472 mg
H₂SO₄ N 20 ml
eau distillée qsp 1 000 ml

Dosage

Dans chaque tube à essai, mettre :

- . 4 ml d'échantillon
- . 2 ml de solution phénolsodique
- . 1 ml de nitroprussiate de Na (dilué au 1/100)
- . 2 ml du tampon phosphate-hypochlorite

Agiter, laisser reposer entre une nuit et deux jours.

Lire la D.O. à 620 nm.

Gamme-étalon

La solution étalon sert à préparer deux solutions S_1 (1/100) et S_3 (3/100)

numéro	0	1	2	3	4	5	6
volume de S_1	0	1	2	3	4	2	0
volume de S_3	0	0	0	0	0	1	2
volume d'eau distillée	4	3	2	1	0	1	2
concentration $\text{mg.l}^{-1} \text{N-NH}_4^+$	0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50

c)- Nitrate

Réactif

- sulfate d'ammonium 2 M

Dosage

Dans un bécher de 50 ml, prendre x ml de la solution à doser et compléter à 20 ml.

Ajouter 0,5 ml de sulfate d'ammonium 2 M.

Agiter, tremper la partie basse des électrodes (électrode de référence Orion 90-02, électrode nitrate Orion 93-07) et lire le résultat sur l'échelle potentiométrique d'un pH-mètre Corning EEL modèle 109.

Gamme-étalon

Préparer une série de béchers contenant 20 ml de solution à : $1\ 000\text{mg.l}^{-1}$, 100mg.l^{-1} , 10mg.l^{-1} , 5mg.l^{-1} , 2mg.l^{-1} , 1mg.l^{-1} , $0,5\text{mg.l}^{-1}$, $0,2\text{mg.l}^{-1}$, $0,1\text{mg.l}^{-1}$

Ajouter 0,5 ml de sulfate d'ammonium 2 M

Passer successivement les béchers à l'électrode.

Ajuster 200 mV pour 1 000mg.L⁻¹. Le potentiel augmente d'à peu près 50 mV par dilution 1/10.

Construire la droite étalon sur papier semi-log.

2. Tableaux de résultats

Les tableaux VII, VIII, IX et X donnent les résultats des mesures qui ont servi à construire respectivement les figures 14, 15, 24 et 27.

Traitement Date	g	G	b	B
07/01/85	23,6	11,7	3,9	4,1
16/01	12,3	0,7	1,9	0,5
28/01	9,2	-	-	-
06/02	5,7	-	-	-
18/02	2,9	-	-	-
27/02	1,1	-	-	-
11/03	0,8	-	-	-

Tableau VII - Moyenne des concentrations en azote uréique (mg.L⁻¹) mesurées sur l'essai d'Ariyonimamo-II (Figure 14, page 38).

Traitement Date	g	G	b	B	t	T
17/12/84					3,58	3,76
26/12					4,00	3,28
07/01/85	1094	1001	58,9	88,0	3,94	2,74
16/01	576	477	63,7	62,7	4,74	0,68
28/01	223	142	32,3	5,29	2,38	0,27
06/02	198	39,9	48,3	1,72	7,00	0,30
18/02	110	3,13	35,6	1,05	6,73	0,19
27/02	92,1	0,55	41,2	0,80	6,12	0,20
11/03	67,8	0,49	25,1	0,78	6,44	0,18
20/03	62,3	0,34	21,4	1,17	5,13	0,25
01/04	58,5	0,22	19,2	0,38	7,06	0,17
10/04	48,8	0,28	19,2	0,86	7,06	0,09

Tableau VIII - Moyenne des concentrations en azote ammoniacal (mg.L^{-1}) mesurées sur l'essai d'Arivonimamo-II (Figure 15, page 41).
[Les équations des droites d'ajustement sur les données brutes sont exposées dans GAUDIN et al, 1987a].

Molarité en urée de la solution du sol avant hydrolyse	Concentration en N ammoniacal (m mole.L ⁻¹)	Différence N adsorbé (m mole.kg ⁻¹)
0	0,20	0,65 ^{**}
M/600	0,35	1,79
M/120	1,28	9,14
M/60	2,59	18,4
M/24	12,8	42,1
M/6	124	125
5M/6	1 084 (1) ^{***}	349

* résultat obtenu par une mesure sur un extrait KCl N

*** N uréique

N.B. : Le volume total de la solution du sol est 0,6 L.

La masse de sol sec est 1 kg.

Tableau IX - Données de la relation de partition S(c) du sol d'Arivonimamo-III (Figure 24, page 71).

Date	Temps (j)		N-CO(NH ₂) ₂ (mg.L ⁻¹)	N-NH ₃ + NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	pH	K ⁺ (m mole.L ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)
15/12/86	4	1 2 3 4	144 176 166 241	3 393 5 173 4 279 3 352	8,98	0,72	12,7
22/12/86	11	1 2 3 4	45,0 64,0 63,1 57,1	1 172 1 736 1 512 1 369	8,35	0,46 0,45 0,48 0,73	3,5
31/12/86	20	1 2 3 4	19,0 35,2 30,8 24,8	433 815 675 586	8,16	0,30 0,26 0,30 0,48	2,4
12/01/87	32	1 2 3 4	10,4 20,0 v.i. 16,0	228 423 447 358	v.i.	0,23 0,21 v.i. 0,39	3,0
26/01/87	46	1 2 3 4	- - 	109 231 151 162	7,85	0,19	3,0
09/02/87	60	1 2 3 4	4,4 	4,88 21,9 23,0 11,1	6,89	0,02	1,7
23/02/87	74	1 2 3 4	- 	3,66 1,29 1,54 1,47	6,50	0,02	1,5
06/03/87	85	1 2 3 4	 	0,19 0,59 0,12 0,13	6,38	-	2,2
19/03/87	98	1 2 3 4	 	0,25 v.i. 0,51 0,71	6,53	0,01	2,0

Tableau X - Concentrations en urée, ammoniacque, nitrate, potassium et pH de la solution du sol à proximité du point d'apport du SGU sur le site plaine d'Ambohitrakoho (Figure 27, page 83).

v.i. : volume insuffisant

*lire 0,366
(erreurs sur facteurs de dilution)*

II. DIFFUSION

1. Diffusion et dispersion en milieu saturé

Soit un milieu poreux au travers duquel s'écoule un fluide. Si dans le volume du fluide on distingue deux zones de composition chimique différente, on va voir se développer entre elles une zone de transition. Ce phénomène est la dispersion. Celle-ci a deux composantes :

- la dispersion physico-chimique dite encore diffusion moléculaire. Elle résulte d'un gradient de potentiel chimique, relié à la concentration. Evidemment, ce phénomène a lieu également dans un fluide au repos ;
- la dispersion mécanique lié au fait que la distribution des vitesses n'est pas uniforme dans le milieu poreux (vitesse plus élevée dans l'axe d'un capillaire que sur son bord, par exemple).

Diffusion et dispersion sont des phénomènes qui ne s'appliquent pas à la même échelle : la diffusion est microscopique dans le sens où elle a lieu au niveau du pore ; la dispersion est macroscopique dans le sens où elle s'applique dans un volume du milieu poreux assez grand pour être considéré comme continu. Mais les deux phénomènes sont liés : d'une part, la diffusion est une composante importante de la dispersion et d'autre part, ils présentent beaucoup d'analogie jusque dans leur description mathématique. Aussi, une bonne connaissance de la diffusion moléculaire est-elle indispensable pour bien comprendre les phénomènes de dispersion.

a) Diffusion

Après une approche qualitative de la diffusion, nous développerons après FRIED et COMBARNOUS [1971] un point de vue quantitatif basé sur la thermodynamique des phénomènes irréversibles. Cette voie permet de retrouver la première loi de Fick.

Ensuite, nous aborderons rapidement l'influence de la température et de la concentration sur les coefficients de diffusion. Enfin, nous présenterons une description macroscopique de la diffusion.

a1. Approche qualitative de la diffusion

Les molécules d'un fluide sont soumises à l'agitation thermique qui se traduit par le phénomène de mouvement Brownien. Celui-ci tend à égaliser les concentrations. C'est la diffusion.

Un exemple très simple est fourni lorsqu'on verse très lentement de l'eau dans un verre contenant déjà du sirop coloré de densité supérieure à 1. Aussitôt, on voit une zone de contact colorée entre le sirop et l'eau puis l'eau se colore de plus en plus à partir de cette interface. Ce sont les molécules du sirop à l'origine de la couleur qui migrent dans l'eau : il y a diffusion.

a2. Thermodynamique et diffusion

En thermodynamique [SPOSITO, 1981], on définit la fonction de Gibbs, expression de l'énergie en fonction des variables indépendantes T, température, P, pression, et n_i , nombre de moles du composé i :

$$G = H - TS$$

et sous forme différentielle

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

H : enthalpie

S : entropie

V : volume

μ_i : potentiel chimique du constituant i

On a de plus la relation de Gibbs - Duhem :

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

qui à température et pression constantes s'écrit :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

Cette relation traduit le fait que la matière se déplace d'un système à haut potentiel chimique vers un système à bas potentiel chimique.

Dans le cas d'un soluté, le potentiel chimique s'écrit sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \log a_i$$

a_i étant l'activité du constituant i

et μ_i° son potentiel chimique de référence, fonction de T et P

Un mélange parfait est celui pour lequel la relation précédente peut s'écrire :

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \log c_{Mi}^*$$

c_{Mi}^* étant la fraction moléculaire du constituant i

Dans le cas d'un mélange réel, cette dernière relation ne tient pas et l'on introduit les coefficients d'activités ν_i , fonction de la concentration et de la force ionique du milieu :

$$a_i = \nu_i c_{Mi}^*$$

Comme nous l'avons déjà écrit plus haut, l'existence d'un gradient de potentiel chimique pour un constituant donné i d'une solution provoque un flux relatif de celui-ci. D'un point de vue phénoménologique, ceci peut s'écrire [PRIGOGINE, 1962 d'après FRIED et COMBARNOUS, 1971] :

$$U_A = - \frac{D}{RT} \text{ grad } \mu_A$$

D, coefficient de diffusion du corps A dans le mélange

U_A , vitesse de déplacement du constituant A

Soit N_A , la densité de flux des molécules A, c'est-à-dire le nombre de molécules A traversant une unité de surface par unité de temps :

$$\begin{aligned} N_A &= c_{MA} U_A = - c_{MA} \frac{D}{RT} \text{ grad } \mu_A \\ &= - c_{MA} \frac{D}{RT} \text{ grad } (\mu_A^* + RT \log a_A) \end{aligned}$$

mais à pression et température uniformes,

$$\begin{aligned} N_A &= - c_{MA} D \text{ grad } (\log a_A) \\ &= - c_{MA} D \frac{d (\log a_A)}{dx} \end{aligned}$$

si l'on considère une seule dimension x

On a bien sûr la relation :

$$c_{MA} = c_M c_{MA}^*$$

d'où

$$\begin{aligned} N_A &= - c_M D \frac{d(\text{Log } a_A)}{dx} c_{MA}^{**} \\ &= - c_M D \frac{d(\text{Log } a_A)}{d c_{MA}^{**}} \frac{d c_{MA}^{**}}{dx} c_{MA}^{**} \\ &= - c_M D \frac{\partial(\text{Log } a_A)}{\partial(\text{Log } c_{MA}^{**})} \frac{d c_{MA}^{**}}{dx} \end{aligned}$$

Pour une solution idéale, $a_A = c_{MA}^{**}$ d'où

$$\begin{aligned} N_A &= - c_M D \frac{d c_{MA}^{**}}{dx} \\ &= - D \frac{d c_{MA}}{dx} \end{aligned}$$

C'est la première loi de Fick découverte en 1855.

a3. Equation de la diffusion

La diffusion est un phénomène conservatif. Ceci se traduit par l'équation de continuité :

$$\frac{\partial N_A}{\partial x} + \frac{\partial c_{MA}}{\partial t} = 0$$

En remplaçant N_A par son expression, on obtient l'équation de la diffusion :

$$\frac{\partial c_{MA}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial(\text{Log } a_A)}{\partial(\text{Log } c_{MA}^{**})} \frac{d c_{MA}}{dx} \right]$$

qui dans le cas d'une solution idéale s'écrit :

$$\frac{\partial c_{MA}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{d c_{MA}}{dx} \right]$$

C'est la seconde loi de Fick,

Cette expression s'écrit en coordonnées sphériques r, θ, ϕ
[LICHNEROWICZ, 1955] :

$$\frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial c_{MA}}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \sin \theta \frac{\partial c_{MA}}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(D \frac{\partial c_{MA}}{\partial \phi} \right) \right] = \frac{\partial c_{MA}}{\partial t}$$

et en coordonnées cylindriques r, θ, z :

$$\frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(D r \frac{\partial c_{MA}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D}{r} \frac{\partial c_{MA}}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D r \frac{\partial c_{MA}}{\partial z} \right) \right] = \frac{\partial c_{MA}}{\partial t}$$

a4. Influence de la concentration et de la température sur le coefficient de diffusion

- température

La relation entre coefficient de diffusion et température s'écrit
[MOORE, 1972 d'après JARRELL et BOERSMA, 1980] :

$$D = \frac{RT}{Nk\eta}$$

R , constante des gaz parfaits

η , viscosité de l'eau

N , nombre d'Avogadro

k , constante

Mais la viscosité de l'eau dépend aussi de la température :

$$\eta = A \exp(\Delta E_{vis}/RT)$$

A , constante

ΔE_{vis} , énergie d'activation

d'où

$$D \sim RT \exp(-\Delta E_{vis}/RT)$$

A titre d'exemple, JARRELL et BOERSMA [1980] trouvent pour l'urée :

$$D = 4,80 T \exp(-2135/T)$$

D en cm^2/jour

Cette relation permet le calcul de D pour différentes températures, par exemple :

t = 5°C	D = 0,617 cm ² /jour
10°C	0,719
15°C	0,834
20°C	0,963
25°C	1,107

Le coefficient de diffusion est donc très dépendant de la température.

- concentration

Le coefficient de diffusion est relié à la concentration par deux facteurs :

- la viscosité dépend de la concentration du soluté et des concentrations des autres corps dissous.

Or le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la viscosité ;

- pour se placer dans les conditions d'application de la seconde loi de Fick (solution idéale), on doit pour une solution réelle substituer l'expression

$$D \frac{\partial(\text{Log } a_A)}{\partial(\text{Log } c_{MA}^*)} \approx D$$

Une relation utilisée qui intègre les deux précédents facteurs est celle de GORDON [1937] :

$$D = D_0 \left[1 + c \frac{\partial (\text{Log } a)}{\partial c} \right] / \eta_{\text{rel}}$$

D_0 , coefficient de diffusion pour c tendant vers zéro ;

η_{rel} , viscosité relative fonction de c

Dans la pratique, si l'on reprend les résultats de GOSTING et AKELEY [1952] sur l'urée, l'on s'aperçoit que la variation relative de D est inférieure à 3 % pour une concentration atteignant 0,5 mole/l. D peut donc être considéré comme constant dans une large gamme de concentration comme le fait RACHHPAL-SINGH et NYE [1984b] dans un problème voisin de celui du supergranule, à savoir l'épandage d'urée en

surface d'un sol [d'après RACHHPAL-SINGH et NYE (1984a), la concentration en urée peut atteindre la saturation, soit 10 mole/l].

Le problème de l'ammonium est différent car il s'agit d'un ion. Le phénomène de diffusion doit alors satisfaire la condition d'électroneutralité. En conséquence, théoriquement, le flux de diffusion dépend des coefficients de diffusion des autres ions présents, de leur concentration et de leur charge [NYE, 1966 ; 1979] ; cela se traduit par la distinction courante entre :

- l'auto-diffusion : c'est la diffusion d'un élément contre son isotope ;
- la diffusion saline : c'est la diffusion d'un cation avec un anion (les électrolytes comme Na^+ , Cl^-) ;
- la contre-diffusion : c'est la diffusion d'un cation contre un autre cation (ex : K^+ contre NH_4^+).

Pour un même ion à forte concentration, on devrait donc préciser le type de diffusion et l'ion accompagnateur. Ainsi dans le cas de l'ammonium après hydrolyse de l'urée, les ions accompagnateurs sont HCO_3^- et OH^- . Mais là encore, le souci de simplification prévaut et l'on se place [RACHHPAL-SINGH et NYE, 1984b] dans le cas de faible concentration où D est pris constant [NYE, 1979].

L'équation de diffusion s'écrit alors :

$$\frac{\partial c_{\text{MA}}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{\text{MA}}}{\partial x^2}$$

a5. Approche macroscopique de la diffusion dans un milieu poreux

Le coefficient de diffusion d'un soluté dans un milieu poreux est inférieur au même coefficient dans l'eau. Les deux sont reliés par l'équation suivante [HILLEL, 1980] :

$$D_s = D_0 \theta \xi$$

θ , humidité volumique

ξ , facteur de tortuosité du sol

Ce dernier facteur ξ est extrêmement dépendant de θ . Dans un sol saturé, il devient constant, entre 0,4 et 0,7 d'après le travail bibliographique de NYE [1979].

L'équation ci-dessus ne tient pas compte des interactions du soluté avec la phase solide. Celles-ci deviennent appréciables dans les sols non saturés à haute teneur en argile dans la mesure où l'eau se présente alors sous forme de films avec de fortes concentrations en cations (effet de viscosité notamment).

Les sols de rizières étant inondés, ce dernier facteur est peu important ; nous considérerons en conséquence que D_s est une constante caractéristique du sol et du soluté et nous la noterons D .

Quelques formules empiriques sont parfois utilisées dans le cas des sols saturés, mais pour des molécules neutres :

$$D = \frac{2}{3} \theta D_0 \quad [\text{FOCHT, 1979}]$$

$$D = \theta^{4/3} D_0 \quad [\text{CORWIN, 1986}]$$

En prenant dans la bibliographie des valeurs du coefficient de diffusion dans l'eau (Tableau XI), on peut pour l'urée et l'ammonium ainsi estimer grossièrement le coefficient de diffusion dans le sol.

Coefficients de diffusion à 25°C en cm ² /jour			Référence bibliographique
CO(NH ₂) ₂	NH ₄ ⁺	NH ₃	
1,19	2,16	2,16	BOUWMEESTER et VLEK (1980)
1,11			GOSTING et AKELEY (1952)
	1,47 à		JARRELL et BOERSMA (1980)
	1,99		PERRY et CHILTON (1973)
1,19	1,68		RACHHPAL-SINGH et NYE (1984)

Tableau XI - Coefficients de diffusion de l'urée et de l'ammonium.

b) Dispersion

b1. Dispersion mécanique

La dispersion mécanique est due au fait que la vitesse du fluide a des valeurs variables :

- dans un pore ; dans le cas d'un écoulement laminaire, la valeur de la vitesse est une fonction parabolique de la distance par rapport à l'axe du pore ;
- d'un pore à l'autre, en raison des différences de géométrie et d'orientation.

Pour des milieux poreux simples et en fonction de la vitesse du fluide, différents auteurs [FRIED et COMBARNOUS, 1971] ont formulé mathématiquement ce phénomène par l'intermédiaire d'un coefficient de dispersion mécanique D_m .

Moyennant certaines hypothèses simplificatrices décrites par CALVET et GRAFFIN [1974], cette formulation peut être étendue à tous les milieux poreux. On a alors le flux de dispersion mécanique égal à

$$- D_m \frac{dc}{dx} \quad (\text{cas d'une dimension}).$$

b2. Dispersion hydrodynamique

Les flux de diffusion et de dispersion mécanique ayant la même forme mathématique, il est courant de définir le flux de dispersion hydrodynamique comme étant la somme des deux précédents.

Le coefficient de dispersion hydrodynamique D_h est la somme de D et de D_m .

b3. Equation du transport

Pour une dimension et en supposant D_h indépendant de c , elle s'écrit :

$$\frac{\partial c_{MA}}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 c_{MA}}{\partial x^2} - U \frac{\partial c_{MA}}{\partial x}$$

U , vitesse du fluide

$$D_h = D + D_m ; D_m, \text{ fonction de } U$$

c) Equation générale de la diffusion avec échange

Une expression plus générale de l'équation précédente est obtenue en explicitant les phénomènes d'adsorption :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - U \frac{\partial c}{\partial x}$$

S : quantité adsorbée par unité de masse du milieu poreux

ρ : densité apparente du milieu sec

θ : humidité volumique

S et c sont des variables dépendantes liées par l'équation d'adsorption dite aussi isotherme car fonction de la température.

Comme le souligne CALVET et GRAFFIN [1974], l'introduction d'un phénomène d'adsorption rend plus difficile la résolution de l'équation précédente, surtout dans les cas d'équilibres d'adsorption non instantanés ou non linéaires.

d) Méthodes de mesure des coefficients de diffusion

La méthode expérimentale la plus couramment utilisée en sciences du sol pour obtenir D consiste à calculer pour un temps donné l'écart-type σ de la distribution de la concentration. La relation liant σ à Dt dépend de la géométrie du problème. Par exemple, dans le cas d'un apport localisé en bande, celle-ci est : $\sigma = \sqrt{2 Dt}$ [PANG et al, 1973].

Dans le problème qui nous intéresse, nous ne connaissons pas la distribution $c(r,t)$ mais seulement quelques valeurs singulières. La méthode précédente est donc inadéquate. Nous l'avons remplacée par une autre qui consiste à faire l'ajustement à partir de la concentration au point d'apport. Nous avons retenu cette position car elle correspond à un maximum de concentration qui peut donc être mesuré précisément pourvu que le préleveur soit suffisamment petit.

2. Méthode de résolution numérique de l'équation de diffusion

La méthode présentée ci-après a été adaptée d'un article de PINNER et NYE [1982].

L'équation de diffusion avec sorption s'écrit dans le cas d'une symétrie sphérique :

$$\left(1 + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial c}\right) \frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}\right) \quad (21)$$

et dans le cas où l'isotherme est de Freundlich

$$\left(1 + \frac{\rho}{\theta} k n c^{n-1}\right) \frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}\right) \quad (22)$$

avec k et n , coefficients de l'isotherme $S = k c^n$.

Pour résoudre numériquement cette équation, nous avons utilisé le développement en série de Taylor :

$$c_{j+1} = c_j + \Delta r \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_j + \frac{1}{2} (\Delta r)^2 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}\right)_j$$

$$c_{j-1} = c_j - \Delta r \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_j + \frac{1}{2} (\Delta r)^2 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}\right)_j$$

d'où approximativement :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_j = (c_{j+1} - c_{j-1}) / 2 \Delta r$$

$$\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}\right)_j = (c_{j+1} - 2c_j + c_{j-1}) / (\Delta r)^2$$

L'indice j utilisé désigne un pas de rayon.

Utilisons un second indice i pour désigner le pas de temps.

La méthode de CRANK-NICHOLSON [1947] que nous allons appliquer consiste à différencier (22) d'une façon centrée dans le temps. Nous remplaçons dans (22) les termes :

$$\frac{\partial c}{\partial t} \quad \text{par} \quad \frac{c_{j,i+1} - c_{j,i}}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} \quad \text{par} \quad \frac{c_{j+1,i+1} + c_{j+1,i} - c_{j-1,i+1} - c_{j-1,i}}{4 \Delta r}$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \quad \text{par} \quad \frac{c_{j+1,i+1} + c_{j+1,i} - 2 c_{j,i+1} - 2 c_{j,i} + c_{j-1,i+1} + c_{j-1,i}}{2 (\Delta r)^2}$$

Nous obtenons :

$$(1 + v_{ji}) (c_{j,i+1} - c_{j,i}) =$$

$$\frac{D \Delta t}{2 \Delta r} \left[\frac{1}{r} (c_{j+1,i+1} + c_{j+1,i} - c_{j-1,i+1} - c_{j-1,i}) \right. \\ \left. + \frac{1}{\Delta r} (c_{j+1,i+1} + c_{j+1,i} - 2 c_{j,i+1} - 2 c_{j,i} + c_{j-1,i+1} + c_{j-1,i}) \right]$$

$$\text{en posant } v_{ji} = \frac{\rho}{\theta} k_n c_{j,i}^{n-1}$$

$$\text{Nous avons : } r = j, \Delta r$$

d'où :

$$(1 + v_{j,i}) (c_{j,i+1} - c_{j,i}) = \frac{D \cdot \Delta t}{2 \Delta r^2} \left[\left(\frac{1}{j} + 1 \right) (c_{j+1,i+1} + c_{j+1,i}) \right. \\ \left. - 2 c_{j,i+1} - 2 c_{j,i} + \left(1 - \frac{1}{j} \right) (c_{j-1,i+1} + c_{j-1,i}) \right]$$

ou

$$c_{j+1,i+1} \left(- \frac{j+1}{j} \Delta \right) + c_{j,i+1} (2 \Delta + 1 + v_{ji}) + c_{j-1,i+1} \left(- \frac{j-1}{j} \Delta \right) \\ = c_{j+1,i} \left(\frac{j+1}{j} \Delta \right) + c_{j,i} (-2 \Delta + 1 + v_{ji}) + c_{j-1,i} \left(\frac{j-1}{j} \Delta \right) \quad (23)$$

$$\text{avec } \Delta = \frac{D \Delta t}{2 (\Delta r)^2}$$

Cette équation peut se mettre sous la forme :

$$- W_j c_{j+1,i+1} + X_{j,i} c_{j,i+1} - Y_j c_{j-1,i+1} = Z_{j,i} \quad (24)$$

$$\text{avec } W_j = \frac{j+1}{j} \Delta$$

$$X_{j,i} = 2 \Delta + 1 + V_{ji}$$

$$Y_j = \frac{j-1}{j} \Delta$$

et $Z_{j,i}$ est le terme droit de l'équation (23)

RICHTMYER et MORTON [1967] donne la solution de l'équation (24) :

$$c_{j,i+1} = E_{j,i} c_{j+1,i+1} + F_{j,i} \quad (25)$$

$$\text{avec } E_{j,i} = \frac{W_j}{X_{j,i} - Y_j E_{j-1,i}} \quad (25a)$$

$$F_{j,i} = \frac{Z_{j,i} + Y_j F_{j-1,i}}{X_{j,i} - Y_j E_{j-1,i}} \quad (25b)$$

La condition à la limite gauche ($r = 0$) est que pour $t > 0$, l'on ait une concentration maximale

$$\text{soit } \frac{dC}{dr} = 0$$

Ceci s'écrit sous la forme

$$- \Delta C_{1,i+1} + \Delta C_{-1,i+1} = \Delta C_{1,i} - \Delta C_{-1,i} \quad (26)$$

en utilisant la méthode de CRANK-NICHOLSON qui emploie un point imaginaire distant d'un pas de rayon de la limite $r = 0$.

Réécrivons (23) sous la forme :

$$\begin{aligned}
 & c_{j+1,i+1} \left(-\frac{\Delta}{j}\right) + c_{j+1,i+1} (-\Delta) + c_{j,i+1} (2\Delta + 1 + v_{j,i}) \\
 & + c_{j-1,i+1} \left(\frac{\Delta}{j}\right) + c_{j-1,i+1} (-\Delta) = c_{j+1,i} \left(\frac{\Delta}{j}\right) + c_{j+1,i} (\Delta) \\
 & + c_{j,i} (-2\Delta + 1 + v_{j,i}) + c_{j-1,i} \Delta + c_{j-1,i} \left(-\frac{\Delta}{j}\right)
 \end{aligned}$$

Nous voyons que si $j \rightarrow 0$ les termes (26) réapparaissent dans cette équation et permettent de la simplifier sous la forme :

$$\begin{aligned}
 & c_{1,i+1} (-\Delta) + c_{0,i+1} (2\Delta + 1 + v_{0,i}) + c_{-1,i+1} (-\Delta) \\
 & = c_{1,i} (\Delta) + c_{0,i} (-2\Delta + 1 + v_{0,i}) + c_{-1,i} (\Delta)
 \end{aligned}$$

soit (car $c_1 = c_{-1}$) :

$$\begin{aligned}
 c_{0,i+1} &= \frac{2\Delta}{(1+2\Delta+v_{0,i})} c_{1,i+1} + \frac{1}{(1+2\Delta+v_{0,i})} \left[c_{1,i} (2\Delta) + c_{0,i} \right. \\
 & \left. (1 - 2\Delta + v_{0,i}) \right]
 \end{aligned} \tag{27}$$

Par référence à (25) :

$$E_{oi} = \frac{2\Delta}{1+2\Delta+v_{0,i}} \tag{27a}$$

$$F_{oi} = \frac{c_{1,i} (2\Delta) + c_{0,i} (1 - 2\Delta + v_{oi})}{1+2\Delta+v_{oi}} \tag{27b}$$

La distribution initiale (à $\tau = I.\Delta t$ soit pour $i = I$) est déterminée à partir de l'équation de conservation

$$\rho S_{j,I} + \theta C_{j,I} = A_{j,I} \tag{28}$$

avec $A_{j,I}$ solution analytique de l'équation de diffusion sans adsorption :

$$A_{jI} = \frac{M}{8 (\pi D \tau)^{3/2}} \exp \left(-\frac{(j.\Delta r)^2}{4 D \tau} \right) \tag{29}$$

L'équation (28) présente des solutions analytiques si le coefficient n de l'isotherme est $1/2$, 1 ou 2 . Par exemple, dans le cas où $n = 1/2$,

$$c_{j,I} = \frac{2\theta A_{j,I} + \rho^2 k^2 - \rho k \sqrt{\rho^2 k^2 + 4\theta A_{j,I}}}{2\theta^2} \quad (30)$$

L'on connaît donc $c_{0,I}$ et ainsi $E_{0,I}$ et $F_{0,I}$

Ces valeurs $E_{0,I}$, $F_{0,I}$ et $c_{j,I}$ permettent de déterminer $E_{j,I}$ et $F_{j,I}$ par (25a) et (25b) en faisant augmenter j . La condition à la limite droite ($j = J$) permet d'écrire à partir de (25)

$$c_{J,I+1} = E_{j,I} c_{J,I+1} + F_{J,I} \text{ car } c_{J,I+1} = c_{J+1,I+1}$$

$$\text{d'où } c_{J,I+1} = \frac{F_{J,I}}{1 - E_{J,I}}$$

Les valeurs $c_{j,I+1}$ se déduisent successivement de $c_{J,I+1}$ en faisant décroître j .

Quand le calcul est terminé, l'ensemble des opérations est recommencé avec le pas de temps suivant.

Le principe de l'algorithme est schématisé sur la figure 33.

Les tableaux XIIa et XIIb reprennent les paramètres du problème et leurs unités.

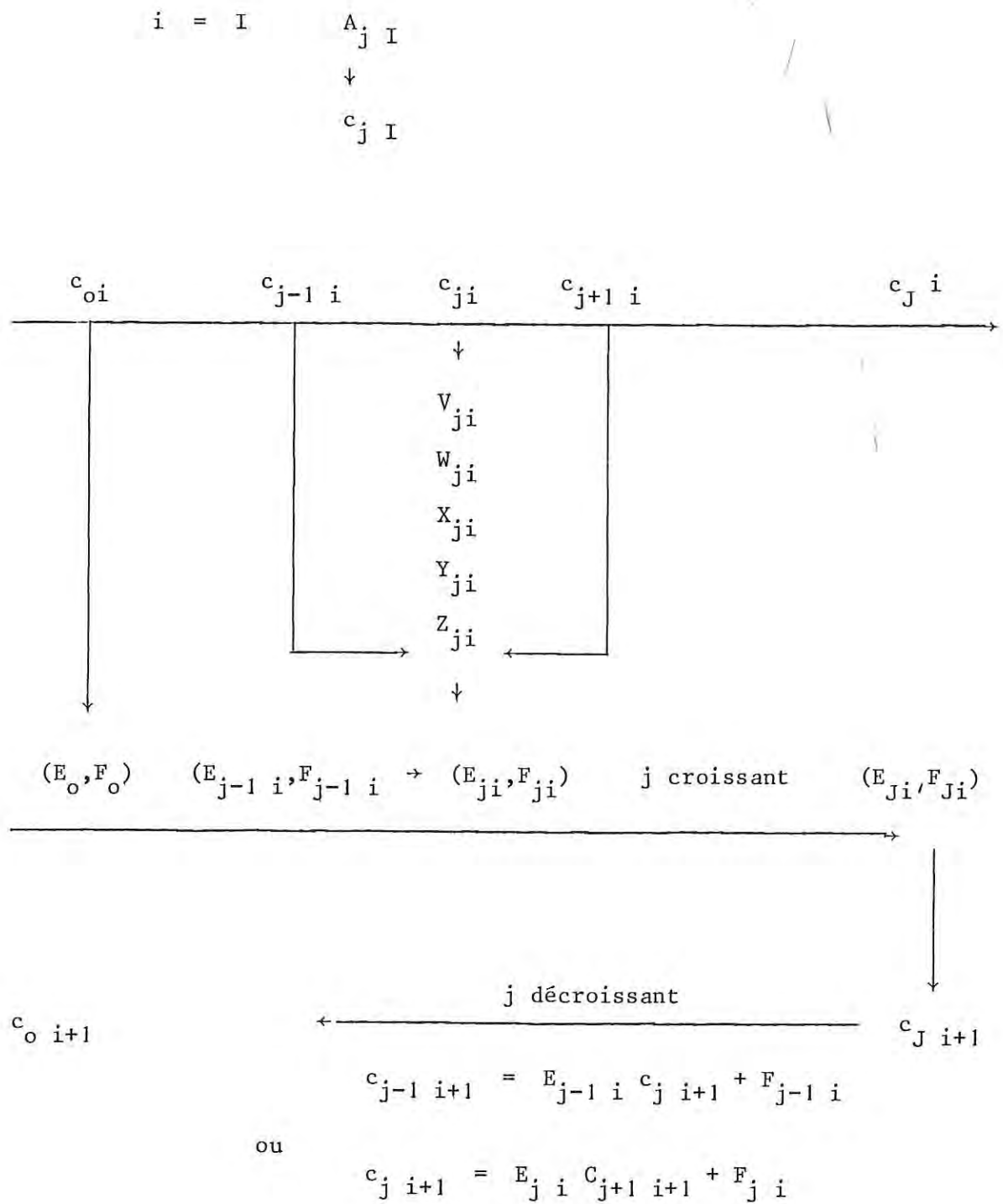


Fig. 33 - Principe de l'algorithme.

<u>SYMBOLE</u>	<u>SIGNIFICATION</u>	<u>UNITE</u>
r	distance à la source	cm
Δr	pas de distance	cm
t	temps	jour
Δt	pas de temps	jour
τ	durée de la phase de diffusion de l'urée	jour
c_{ji}	concentration à $r = j.\Delta r$ et $t = i.\Delta t$	m mole/l
M	masse d'azote de la source	μ mole
D	coefficient de diffusion	cm^2/jour
ρ	densité apparente du sol sec	g/cm^3
θ	humidité volumique	cm^3/cm^3
k	coefficient de Freundlich	
η	exposant de Freundlich	
S	$k (c)^{\eta}$	m mole/kg
T	$\rho S + \theta c$	m mole/l

Tableau XIIa - Paramètres du problème.

Sol d'Arivonimamo	$\tau = 5 \text{ j}$ (apport au repiquage) $D = 0,547 \text{ cm}^2/\text{j}$ $\rho = 1$ $\theta = 0,60$ $k = 11,2355$ et $\eta = 0,5$ (isotherme principale)
Calcul numérique	$\Delta r = 0,25 \text{ cm}$ $\Delta t = 0,0625 \text{ j}$

Tableau XIIb - Valeurs numériques.

3. Listing de résultat : sol d'Arivonimamo, S GU de 2 g.

7 JOURS

J	C	S	T	A
0	0.1676690E 03	0.1454852E 03	0.2460866E 03	0.1997383E 03
1	0.1647223E 03	0.1442011E 03	0.2430345E 03	0.1989249E 03
2	0.1618508E 03	0.1429387E 03	0.2400492E 03	0.1965045E 03
3	0.1571617E 03	0.1408529E 03	0.2351499E 03	0.1925358E 03
4	0.1507955E 03	0.1379706E 03	0.2284479E 03	0.1871138E 03
5	0.1429401E 03	0.1343289E 03	0.2200929E 03	0.1803665E 03
6	0.1338226E 03	0.1299742E 03	0.2102677E 03	0.1724493E 03
7	0.1236997E 03	0.1249616E 03	0.1991815E 03	0.1635394E 03
8	0.1128469E 03	0.1193540E 03	0.1870622E 03	0.1538293E 03
9	0.1015473E 03	0.1132709E 03	0.1741393E 03	0.1435196E 03
10	0.9008102E 02	0.1066372E 03	0.1606859E 03	0.1328125E 03
11	0.7871456E 02	0.9968273E 02	0.1469114E 03	0.1219052E 03
12	0.6769208E 02	0.9244930E 02	0.1330555E 03	0.1109841E 03
13	0.5722768E 02	0.8499541E 02	0.1193320E 03	0.1002292E 03
14	0.4749964E 02	0.7743505E 02	0.1059348E 03	0.8976465E 02
15	0.3866663E 02	0.6984708E 02	0.9303506E 02	0.7974635E 02
16	0.3076574E 02	0.6231931E 02	0.8077925E 02	0.7027030E 02
17	0.2391241E 02	0.5494195E 02	0.6928940E 02	0.6141697E 02
18	0.1816195E 02	0.4780300E 02	0.5866418E 02	0.5324275E 02
19	0.1331242E 02	0.4099406E 02	0.4898151E 02	0.4578130E 02
20	0.9488379E 01	0.3460895E 02	0.4030197E 02	0.3904553E 02
21	0.6545301E 01	0.2874593E 02	0.3267346E 02	0.3303011E 02
22	0.4379485E 01	0.2351277E 02	0.2614046E 02	0.2771433E 02
23	0.2870875E 01	0.1903538E 02	0.2075761E 02	0.2306504E 02
24	0.1877393E 01	0.1341596E 02	0.1454252E 02	0.1903968E 02
25	0.1329565E 01	0.9500858E 01	0.1029865E 02	0.1558908E 02
26	0.9771458E 00	0.6987001E 01	0.7573799E 01	0.1268010E 02
27	0.7291768E 00	0.5215139E 01	0.5653115E 01	0.1019786E 02
28	0.5532389E 00	0.3953415E 01	0.4265388E 01	0.8147733E 01
29	0.4291313E 00	0.2721825E 01	0.2979513E 01	0.6456338E 01
30	0.3501116E 00	0.1813945E 01	0.2024312E 01	0.5075264E 01
31	0.2904370E 00	0.1244903E 01	0.1419177E 01	0.3956880E 01
32	0.2405525E 00	0.8539406E 00	0.9982781E 00	0.3059468E 01
33	0.1987314E 00	0.5801439E 00	0.6991120E 00	0.2346972E 01
34	0.1621509E 00	0.3894658E 00	0.4869423E 00	0.1785537E 01
35	0.1323036E 00	0.2582946E 00	0.3376708E 00	0.1347365E 01
36	0.1077141E 00	0.1693033E 00	0.2335718E 00	0.1008456E 01
37	0.8627701E-01	0.1097639E 00	0.1615121E 00	0.7486604E 00
38	0.6900316E-01	0.7045383E-01	0.1119127E 00	0.5512746E 00
39	0.5511741E-01	0.4481172E-01	0.7787617E-01	0.4026304E 00
40	0.4371349E-01	0.2826280E-01	0.5452150E-01	0.2916760E 00
41	0.3481552E-01	0.1768126E-01	0.3845057E-01	0.2095803E 00
42	0.2721372E-01	0.1097077E-01	0.2733081E-01	0.1493674E 00
43	0.2131310E-01	0.6747667E-02	0.1957812E-01	0.1055885E 00
44	0.1661957E-01	0.4110194E-02	0.1412394E-01	0.7403431E-01
45	0.1791475E-01	0.2476452E-02	0.1024930E-01	0.5148788E-01

14 JOURS

J	C	S	T	A
0	0.7153329E 02	0.9502688E 02	0.1379506E 03	0.7061818E 02
1	0.7076782E 02	0.9453044E 02	0.1370031E 03	0.7047424E 02
2	0.7004957E 02	0.9403621E 02	0.1360659E 03	0.7004419E 02
3	0.6883252E 02	0.9321573E 02	0.1345152E 03	0.6933324E 02
4	0.6715643E 02	0.9207383E 02	0.1323676E 03	0.6835003E 02
5	0.6504339E 02	0.9061721E 02	0.1296462E 03	0.6710637E 02
6	0.6254220E 02	0.8885441E 02	0.1263797E 03	0.6561702E 02
7	0.5967770E 02	0.8679574E 02	0.1226023E 03	0.6389943E 02
8	0.5649990E 02	0.8445323E 02	0.1183551E 03	0.6197340E 02
9	0.530811E 02	0.8184050E 02	0.1136753E 03	0.5986065E 02
10	0.4944485E 02	0.7897274E 02	0.1086156E 03	0.5756445E 02
11	0.4554490E 02	0.7586658E 02	0.1032235E 03	0.5516923E 02
12	0.4164411E 02	0.7254002E 02	0.9755049E 02	0.5264005E 02
13	0.3777341E 02	0.6901232E 02	0.9164937E 02	0.5002228E 02
14	0.3371269E 02	0.6530396E 02	0.8557358E 02	0.4734111E 02
15	0.2989982E 02	0.6143653E 02	0.7937643E 02	0.4462119E 02
16	0.2617965E 02	0.5743270E 02	0.7311045E 02	0.4188627E 02
17	0.2251816E 02	0.5331616E 02	0.6682706E 02	0.3915885E 02
18	0.1910666E 02	0.4911168E 02	0.6057565E 02	0.3645994E 02
19	0.1597111E 02	0.4484514E 02	0.5440381E 02	0.3380880E 02
20	0.1307161E 02	0.4054293E 02	0.4835681E 02	0.3122277E 02
21	0.1046108E 02	0.3623703E 02	0.4247829E 02	0.2871711E 02
22	0.8096043E 01	0.3195713E 02	0.3681115E 02	0.2630498E 02
23	0.6091391E 01	0.2774142E 02	0.3139926E 02	0.2399733E 02
24	0.4421375E 01	0.2363377E 02	0.2628858E 02	0.2180296E 02
25	0.3061318E 01	0.1968239E 02	0.2152368E 02	0.1972859E 02
26	0.2001785E 01	0.1435337E 02	0.1555864E 02	0.1777887E 02
27	0.1331225E 01	0.9507855E 01	0.1030841E 02	0.1595660E 02
28	0.9041182E 00	0.6465197E 01	0.7008088E 01	0.1426278E 02
29	0.6332562E 00	0.4524091E 01	0.4903985E 01	0.1269684E 02
30	0.4511780E 00	0.3013104E 01	0.3284230E 01	0.1125680E 02
31	0.3481108E 00	0.1787133E 01	0.1995940E 01	0.9939447E 01
32	0.2797339E 00	0.1151051E 01	0.1318627E 01	0.8740517E 01
33	0.2291423E 00	0.7747266E 00	0.9122720E 00	0.7654905E 01
34	0.1907335E 00	0.4341740E 00	0.6483321E 00	0.6676829E 01
35	0.1591722E 00	0.3733880E 00	0.4688313E 00	0.5800006E 01
36	0.1335717E 00	0.2632494E 00	0.3434124E 00	0.5017813E 01
37	0.1125029E 00	0.1867667E 00	0.2542685E 00	0.4323428E 01
38	0.9497527E-01	0.1331753E 00	0.1901270E 00	0.3709964E 01
39	0.8036136E-01	0.9529413E-01	0.1435109E 00	0.3170582E 01
40	0.6811104E-01	0.6845524E-01	0.1093218E 00	0.2698565E 01
41	0.5787056E-01	0.4933285E-01	0.8402519E-01	0.2287499E 01
42	0.4915331E-01	0.3565145E-01	0.6514344E-01	0.1931139E 01
43	0.4183448E-01	0.2582500E-01	0.5092569E-01	0.1623656E 01
44	0.3563397E-01	0.1874226E-01	0.4012564E-01	0.1359573E 01
45	0.3031204E-01	0.1362088E-01	0.3185011E-01	0.1138004E 01
46	0.2592171E-01	0.9907498E-02	0.2545452E-01	0.9416771E 00
47	0.2210276E-01	0.7208829E-02	0.2047048E-01	0.7789212E 00
48	0.1881168E-01	0.5244109E-02	0.1655511E-01	0.6416716E 00
49	0.1607269E-01	0.3811963E-02	0.1345557E-01	0.5264523E 00
50	0.1364466E-01	0.2767334E-02	0.1098401E-01	0.4301646E 00
51	0.1161746E-01	0.2005302E-02	0.8999781E-02	0.3500558E 00
52	0.9911321E-02	0.1449701E-02	0.7396793E-02	0.2837054E 00
53	0.8411570E-02	0.1045053E-02	0.6094396E-02	0.2289949E 00
54	0.7133269E-02	0.7508424E-03	0.5030803E-02	0.1840822E 00
55	0.6037352E-02	0.5374089E-03	0.4158320E-02	0.1473755E 00
56	0.5094714E-02	0.3830111E-03	0.3439840E-02	0.1175078E 00
57	0.4290362E-02	0.2716946E-03	0.2846272E-02	0.9331174E-01
58	0.3607308E-02	0.1917502E-03	0.2354635E-02	0.7379608E-01
59	0.3021733E-02	0.1345830E-03	0.1946631E-02	0.5812435E-01
60	0.2527786E-02	0.9391448E-04	0.1607586E-02	0.4559432E-01

28 JOURS

j	C	S	T	A
0	0.3071761E 02	0.6229131E 02	0.8073387E 02	0.2496729E 02
1	0.3051149E 02	0.6208210E 02	0.8040100E 02	0.2494184E 02
2	0.3032700E 02	0.6187385E 02	0.8007006E 02	0.2486562E 02
3	0.2991334E 02	0.6152741E 02	0.7952042E 02	0.2473910E 02
4	0.2951371E 02	0.6104373E 02	0.7875490E 02	0.2456307E 02
5	0.2891254E 02	0.6042416E 02	0.7777768E 02	0.2433857E 02
6	0.2821345E 02	0.5967040E 02	0.7659267E 02	0.2406697E 02
7	0.2737119E 02	0.5878453E 02	0.7520905E 02	0.2374990E 02
8	0.2642656E 02	0.5776901E 02	0.7363094E 02	0.2338923E 02
9	0.2541132E 02	0.5662661E 02	0.7166741E 02	0.2298709E 02
10	0.2427913E 02	0.5536050E 02	0.6992738E 02	0.2254581E 02
11	0.2307739E 02	0.5397415E 02	0.6782059E 02	0.2206793E 02
12	0.2181122E 02	0.5247137E 02	0.6555750E 02	0.2155616E 02
13	0.2041324E 02	0.5085630E 02	0.6314925E 02	0.2101333E 02
14	0.1911355E 02	0.4913339E 02	0.6060752E 02	0.2044243E 02
15	0.1772854E 02	0.4730739E 02	0.5794452E 02	0.1984649E 02
16	0.1631580E 02	0.4538136E 02	0.5517285E 02	0.1922866E 02
17	0.1489799E 02	0.4336469E 02	0.5230545E 02	0.1859205E 02
18	0.1341771E 02	0.4126706E 02	0.4935569E 02	0.1793995E 02
19	0.1201738E 02	0.3907651E 02	0.4633694E 02	0.1727540E 02
20	0.1073913E 02	0.3681943E 02	0.4326291E 02	0.1660156E 02
21	0.9424681E 01	0.3449258E 02	0.4014739E 02	0.1592149E 02
22	0.8165175E 01	0.3210518E 02	0.3700429E 02	0.1523815E 02
23	0.6971095E 01	0.2966490E 02	0.3384756E 02	0.1455441E 02
24	0.5851088E 01	0.2717989E 02	0.3069115E 02	0.1387302E 02
25	0.4811113E 01	0.2465882E 02	0.2754890E 02	0.1319657E 02
26	0.3877770E 01	0.2211074E 02	0.2443440E 02	0.1252753E 02
27	0.3021131E 01	0.1954522E 02	0.2136070E 02	0.1186816E 02
28	0.2281597E 01	0.1630270E 02	0.1767166E 02	0.1122056E 02
29	0.1681096E 01	0.1204051E 02	0.1305157E 02	0.1058671E 02
30	0.1223712E 01	0.8743795E 01	0.9478022E 01	0.9968294E 01
31	0.8771234E 00	0.6270168E 01	0.6796682E 01	0.9366866E 01
32	0.6231112E 00	0.4458319E 01	0.4832689E 01	0.8783788E 01
33	0.4391779E 00	0.2855196E 01	0.3119122E 01	0.8220155E 01
34	0.3301206E 00	0.1608114E 01	0.1806186E 01	0.7677121E 01
35	0.2591557E 00	0.9902799E 00	0.1145713E 01	0.7155294E 01
36	0.2097444E 00	0.6491614E 00	0.7750081E 00	0.6655344E 01
37	0.1736261E 00	0.4448381E 00	0.5490138E 00	0.6177708E 01
38	0.1461331E 00	0.3148133E 00	0.4024512E 01	0.5722663E 01
39	0.1241348E 00	0.2282257E 00	0.3028455E 00	0.5290330E 01
40	0.1061712E 00	0.1685363E 00	0.2325591E 00	0.4880691E 01
41	0.9251393E 01	0.1262676E 00	0.1817699E 00	0.4493593E 01
42	0.8053028E 01	0.9569518E 01	0.1440133E 00	0.4128764E 01
43	0.7043410E 01	0.7320446E 01	0.1154649E 00	0.3785823E 01
44	0.6183983E 01	0.5642976E 01	0.9353366E 01	0.3464291E 01
45	0.5441375E 01	0.4377584E 01	0.7645589E 01	0.3163606E 01
46	0.4811108E 01	0.3413997E 01	0.6300002E 01	0.2883130E 01
47	0.4257221E 01	0.2674385E 01	0.5228718E 01	0.2622165E 01
48	0.3771011E 01	0.2102849E 01	0.4367820E 01	0.2379960E 01
49	0.3351569E 01	0.1658643E 01	0.3670244E 01	0.2155724E 01
50	0.2981463E 01	0.1311688E 01	0.3100566E 01	0.1948635E 01
51	0.2651203E 01	0.1039537E 01	0.2632059E 01	0.1757850E 01
52	0.2364911E 01	0.8252200E 02	0.2244226E 01	0.1582512E 01
53	0.2101376E 01	0.560703E 02	0.1971216E 01	0.1421759E 01
54	0.18180971E 01	0.3220787E 02	0.1650651E 01	0.1274732E 01
55	0.1678504E 01	0.4157150E 02	0.1422837E 01	0.1140580E 01
56	0.1498108E 01	0.3311753E 02	0.1230040E 01	0.1018466E 01
57	0.1337148E 01	0.2638739E 02	0.1066122E 01	0.9075727E 00
58	0.1191350E 01	0.2101394E 02	0.9261497E 02	0.8071048E 00
59	0.1064744E 01	0.1672069E 02	0.8061335E 02	0.7162957E 00
60	0.9491133E 02	0.1330654E 02	0.7023334E 02	0.6344080E 00

56 JOURS

j	C	S	T	A
0	0.1310725E 02	0.4068003E 02	0.4854558E 02	0.8827273E-01
1	0.1305305E 02	0.4058809E 02	0.4841812E 02	0.8822771E-01
2	0.1290115E 02	0.4049639E 02	0.4829108E 02	0.8809281E-01
3	0.1284337E 02	0.4034369E 02	0.4807971E 02	0.8786842E-01
4	0.1275728E 02	0.4013021E 02	0.4778458E 02	0.8755523E-01
5	0.1251368E 02	0.3985623E 02	0.4740644E 02	0.8715421E-01
6	0.1237360E 02	0.3952214E 02	0.4694630E 02	0.8666656E-01
7	0.1217327E 02	0.3912833E 02	0.4640535E 02	0.8609376E-01
8	0.1187915E 02	0.3867551E 02	0.4578500E 02	0.8543754E-01
9	0.1157788E 02	0.3816414E 02	0.4508687E 02	0.8469988E-01
10	0.1119631E 02	0.3759498E 02	0.4431277E 02	0.8388296E-01
11	0.1087346E 02	0.3696883E 02	0.4346471E 02	0.8298921E-01
12	0.1045354E 02	0.3628656E 02	0.4254487E 02	0.8202127E-01
13	0.1001906E 02	0.3554914E 02	0.4155568E 02	0.8098196E-01
14	0.9570064E 01	0.3475760E 02	0.4049954E 02	0.7987429E-01
15	0.9110664E 01	0.3391509E 02	0.3937949E 02	0.7870145E-01
16	0.8635475E 01	0.3301684E 02	0.3819812E 02	0.7746675E-01
17	0.8147375E 01	0.3207016E 02	0.3695859E 02	0.7617367E-01
18	0.7649334E 01	0.3107450E 02	0.3566410E 02	0.7482581E-01
19	0.7144405E 01	0.3003139E 02	0.3431803E 02	0.7342685E-01
20	0.6635703E 01	0.2894249E 02	0.3292391E 02	0.7198057E-01
21	0.6127397E 01	0.2780950E 02	0.3148544E 02	0.7049093E-01
22	0.5619672E 01	0.2663470E 02	0.3000650E 02	0.6896153E-01
23	0.5118760E 01	0.2541995E 02	0.2849121E 02	0.6739662E-01
24	0.4620378E 01	0.2416716E 02	0.2694388E 02	0.6580006E-01
25	0.4147236E 01	0.2288083E 02	0.2536917E 02	0.6417582E-01
26	0.3681019E 01	0.2156226E 02	0.2377207E 02	0.6252785E-01
27	0.3237368E 01	0.2021568E 02	0.2215910E 02	0.6086000E-01
28	0.2813367E 01	0.1884541E 02	0.2053343E 02	0.5917639E-01
29	0.241021E 01	0.1724890E 02	0.1869731E 02	0.5748061E-01
30	0.2042321E 01	0.1459800E 02	0.1582381E 02	0.5577649E-01
31	0.1701377E 01	0.1219043E 02	0.1321408E 02	0.5406771E-01
32	0.1401417E 01	0.1004927E 02	0.1089312E 02	0.5235783E-01
33	0.1145146E 01	0.8182415E-01	0.8869503E-01	0.5065034E-01
34	0.9213329E 00	0.6585344E 01	0.7138323E 01	0.4894856E-01
35	0.7331242E 00	0.5243394E-01	0.5683688E 01	0.4725573E-01
36	0.5784717E 00	0.4133554E 01	0.4480457E 01	0.4557573E-01
37	0.4517436E 00	0.3005980E-01	0.3276786E 01	0.4390909E-01
38	0.3601218E 00	0.1921131E 01	0.2137625E 01	0.4225101E-01
39	0.2945787E 00	0.1280484E 01	0.1457331E 01	0.4063331E-01
40	0.2447243E 00	0.8837428E 00	0.1030577E 01	0.3902846E-01
41	0.2067410E 00	0.5276560E 00	0.7514006E 00	0.3744578E-01
42	0.1751925E 00	0.4564751E 00	0.5620046E 00	0.3587639E-01
43	0.1514392E 00	0.3386374E 00	0.4295310E 00	0.3437327E-01
44	0.1311301E 00	0.2554774E 00	0.3344255E 00	0.3288122E-01
45	0.1151112E 00	0.1955273E 00	0.2645940E 00	0.3142186E-01
46	0.1013280E 00	0.1515062E 00	0.2123030E 00	0.2999666E-01
47	0.8967344E-01	0.1186586E 00	0.1724626E 00	0.2860590E-01
48	0.7971902E-01	0.9380034E-01	0.1416377E 00	0.2725371E-01
49	0.7117496E-01	0.7475256E-01	0.1174575E 00	0.2593805E-01
50	0.6376347E-01	0.5999506E-01	0.9825314E-01	0.2466074E-01
51	0.5730301E-01	0.4844358E-01	0.8282859E-01	0.2342242E-01
52	0.5161066E-01	0.3933479E-01	0.7031282E-01	0.2222359E-01
53	0.4622951E-01	0.3208435E-01	0.6006292E-01	0.2106463E-01
54	0.4219774E-01	0.2627144E-01	0.5159408E-01	0.1994575E-01
55	0.3825237E-01	0.2159177E-01	0.4454320E-01	0.1886704E-01
56	0.3472542E-01	0.1775771E-01	0.3862897E-01	0.1782847E-01
57	0.3151332E-01	0.1462787E-01	0.3363406E-01	0.1682989E-01
58	0.2870966E-01	0.1216264E-01	0.2938844E-01	0.1587105E-01
59	0.2617345E-01	0.1007778E-01	0.2575785E-01	0.1495157E-01
60	0.2379769E-01	0.3356829E-02	0.2263544E-01	0.1407100E-01

